

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 30 日 (30.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/62862 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 17/00, 11/00, (72) 発明者; および
C09B 67/20, B41J 2/01, B41M 5/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松英彦 (KOMATSU, Hidehiko) [JP/JP]. 中村弘人 (NAKAMURA, Hiroto) [JP/JP]. 太田 等 (OHTA, Hitoshi) [JP/JP]. 矢竹正弘 (YATAKE, Masahiro) [JP/JP]. 原 和彦 (HARA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01364
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 稲葉良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 37森ビル 803号室 TMI総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-46398 2000 年 2 月 23 日 (23.02.2000) JP (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PIGMENT DISPERSION, PIGMENT DISPERSION OBTAINED BY THE PROCESS, AND INK-JET RECORDING INK COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 顔料分散液の製造方法とその方法により得られた顔料分散液、及びこれを用いたインクジェット記録用インク

(57) Abstract: A pigment dispersion usable as a pigment ink for ink-jet printers which has excellent storage stability and can ensure stable printing in ink-jet printers having a thinned nozzle and a head operating at a high frequency so as to attain high image quality and a high printing speed; and a process for producing the pigment dispersion. The process comprises a surface treatment step in which a self-dispersible pigment is prepared by introducing at least one kind of hydrophilic groups for imparting dispersibility onto the surface of a pigment directly and/or through polyvalent groups and a dispersion step in which the self-dispersible pigment obtained in the surface treatment step is dispersed in an aqueous medium, and is characterized in that the dispersion step comprises subjecting a mixture of the self-dispersible pigment, a wetting agent, and water to a dispersing treatment.

[続葉有]

WO 01/62862 A1



(57) 要約:

高画質化、高速化の為に、ノズルが微細化され、高周波数で駆動するヘッドを有するインクジェットプリンタにおいて、安定した印字特性を確保でき、しかも保存安定性も優れるインクジェットプリンタ用顔料インクに使用可能な顔料分散液及びその製造方法を提供する。前記製造方法は、少なくとも1つの親水性の分散性付与基を直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入する自己分散型顔料の表面処理工程と、前記表面処理工程で得られた自己分散型顔料を水系媒体中に分散する分散工程とからなる顔料分散液の製造方法であって、前記分散工程が少なくとも前記自己分散型顔料と湿潤剤と水との混合液状態で分散処理する工程であることを特徴とする。

明細書

顔料分散液の製造方法とその方法により得られた顔料分散液、及びこれを用いたインクジェット記録用インク

5

技術分野

本発明は、顔料分散液の製造方法とその方法により得られた顔料分散液及びこれを用いた顔料インクに関する。又、本発明の顔料分散液及びこれを用いた顔料インクは、圧電素子等による力学的エネルギー、もしくは発熱体による熱エネルギーを利用した吐出エネルギーをインクに与えて記録ヘッドから吐出させるインクジェットプリンタ用のインクとして好適に用いることができる。更に本発明の顔料分散液、及びこれを用いた顔料インクは、万年筆、ボールペン、フェルトペン等の筆記具のインク液、更にエアープラシ等に使用する塗料や産業コーティング液など様々な用途に用いることができる。

15

背景技術

インクジェットプリンタ用インクの着色剤としては、従来から主に染料が使用されてきた。近年、堅牢性に優れる顔料を利用することが検討されてきている。顔料を着色剤として使用した場合、その記録物は耐水性や耐光性等の堅牢性の点で染料を使用した場合より優れている。

20

一方、顔料は染料と異なり水に溶解しないため、水性インクの着色剤として顔料を使用する場合、樹脂等の分散剤を顔料表面に吸着させ、水中に顔料粒子として分散させて使用することになる。但し、顔料を水系媒体で安定した分散状態で保つことは難しく、吸着している分散剤が顔料表面から脱着することにより顔料粒子同士が凝集して沈降したり、粒子径が比較的大きい場合には顔料粒子自体の重みより自然沈降が発生するなど、着色剤が粒子の分散状態であることによる弊害も存在する。

25

一般に、インクジェットプリンタのインク中には着色剤と水の他に様々な溶剤、界面活性剤等が存在する為、従来の樹脂等の分散剤を使用して顔料粒子を水溶媒

2

中に分散する方法では安定した分散状態に保つことが難しかった。又、樹脂分散顔料インクは連続して印字を行った場合、樹脂がインクジェットヘッドのノズル周辺に付着残留し飛行曲がりを起こしたり、水成分の蒸発によりノズル内で樹脂が乾燥固化して吐出不良が発生した。

5 そこで、顔料そのものに水中分散性を付与して自己分散型顔料とする技術も種々提案されている。例えば、特開平10-195360号公報、特開平10-330665号公報等には、カーボンブラックの表面に直接又は多価の基を介してカルボキシ基、カルボニル基、スルホン基、ヒドロキシ基等の親水性基を結合させた自己分散型カーボンブラックが提案されており、また、特開平8-3498号公報、特開平10-195331号公報、特開平10-237349号
10 公報等には、カーボンブラックの表面を酸化処理して分散性を改善することが提案されており、更に、特開平8-283598号公報、特開平10-110110号公報、特開平10-110111号公報等には、有機顔料の表面にスルホン基を導入した表面処理顔料が提案されている。

15 また、特開平11-49974号公報には、スルホン酸基を導入した有機顔料塊状体を1価金属イオンで処理することにより、表面を正帯電させる有機顔料塊状体を調製することが記載されており、更に、その表面正帯電有機顔料塊状体から調製された顔料微粒子、分散剤、及び水を含み、貯蔵安定性に優れた水系インク組成物が記載されている。

20 更に特開2000-53902号公報にはカーボンブラックに導入したベンゼン環を介することで、水可溶化官能基とポリマーを表面に有する顔料粒子（巨大分子発色団）を着色剤とするインクが提案されている。

 インクジェットプリンタ用インクには種々のインク物性が要求されるが、特に、インク自体の保存安定性と、インクジェット記録時の吐出安定性（目詰まり、飛行曲がり等の防止）を確保することが重要である。更に、記録紙上への印字記録物に関しても、優れた印字品質（高い印字濃度とにじみの少ない印字画像等）が
25 要求される。すなわち、インクジェットプリンタ用インクとしては、前記のインク物性、吐出特性、及び高印字品質をそれぞれ同時に満足することが望まれる。

 前述の自己分散型の表面処理顔料は顔料表面に化学的結合により分散基を有している為、保存安定性にすぐれており、上記に示すインクジェットプリンタ用イ
30

ンクに必要とされる各特性を確保しやすい。

しかしながら、昨今、高精細な印字画像を高速に印字することがインクジェットプリンタに求められ、非常に微細なインクドットをより高い周波数で吐出することが必要とされている。従って安定した印字特性を確保する為に使用するインク

5 クに対する要求も格段に高くなってきている。特に染料とは異なり粒子がインク中で分散状態にある顔料インクでは、基本特性が優れる自己分散型顔料インクであっても安定した吐出特性と保存安定性の両立が難しくなっている。又、自己分散型顔料であっても着色剤が分散系であることにはかわりはない為、分散粒径が大きい場合に発生する沈降という課題は依然として残されたままである。

10 従って本発明の目的は、昨今の高画質・高速化されたインクジェットプリンタにおいても安定した印字特性を得られ、保存安定性、及び高印字品質を確保し、しかも顔料の自然沈降を最小限に抑えた自己分散型顔料分散液及びこれを用いたインクを提供することである。

15 発明の開示

本発明者らは、これら自己分散型顔料を使用した顔料分散液の製造において、インクジェットプリンタ用インクに求められる前述の印字特性、保存安定性、及び沈降特性を満足する条件を鋭意研究したところ、表面処理を行った自己分散型顔料を水系媒体に分散する工程で、適切な湿潤剤を予め添加し、その混合状態で

20 分散処理を実施することが極めて重要であることを見いだした。本発明はこうした知見に基づくものである。

従って、本発明の顔料分散液の製造方法は、少なくとも1つの親水性の分散性付与基を直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入する自己分散型顔料の表面処理工程と、前記表面処理工程で得られた自己分散型顔料を水系媒体中に分散する分散工程とからなる顔料分散液の製造方法であって、前記分散工程が少なくとも前記自己分散型顔料と湿潤剤と水との混合液状態で分散処理する工程であることを特徴とする。

25

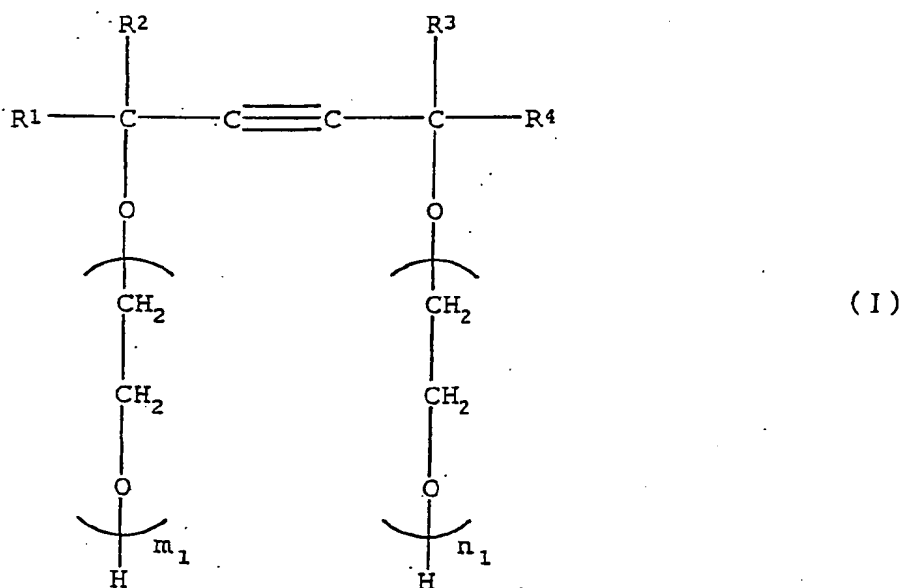
本発明の好ましい態様においては、前記分散工程における混合液の表面張力が40 mN/m以下であることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記分散工程における混合液の顔料濃度が重量換算で50重量%以下であることを特徴とする。

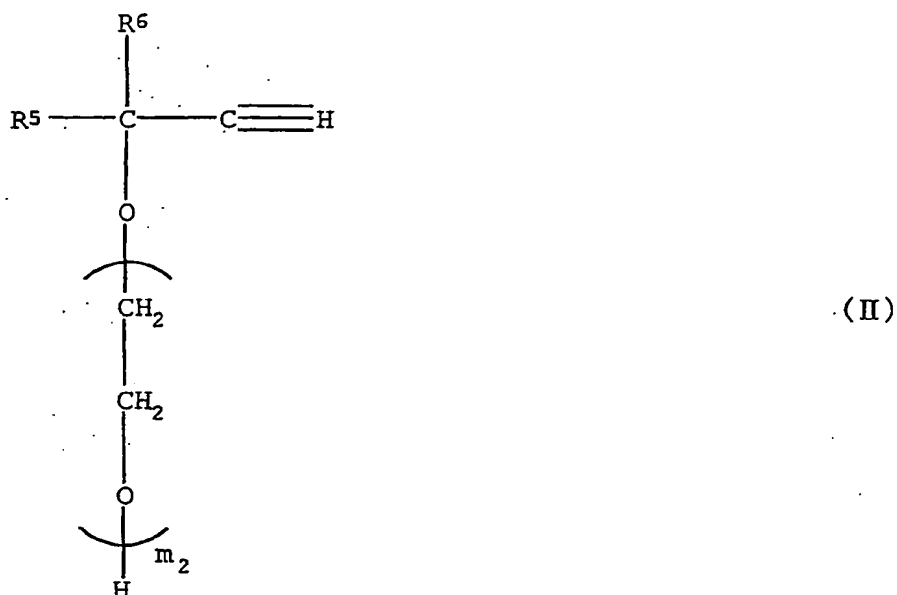
本発明の好ましい態様においては、前記湿潤剤がアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の物質であることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記分散工程において湿潤剤として添加するアセチレングリコール類及び／又はアセチレンアルコール類の総量が、重量換算で顔料の50分の1以上で且つ2倍以下の範囲であることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類が下記式（I）又は下記式（II）で表される化合物であることを特徴とする。



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。）



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル記を示し、 m_2 は0から30である。)

- 15 本発明の好ましい態様においては、前記親水性の分散性付与基が下記式で表わされる官能基又はその塩からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上であることを特徴とする。

—OM, —COOM, —CO—, —SO₃M, —SO₂M, —SO₂NH₂, —R SO₂M, —PO₃HM, —PO₃M₂, —SO₂NHCOR, —NH₃, —NR₃ (但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいナフチル基を表わす。)

20 本発明の好ましい態様においては、前記親水性の分散性付与基が硫黄含有分散性付与基であることを特徴とする。

25 本発明の好ましい態様においては、前記顔料分散液の液性成分中に含有される多価金属イオンの総量が600 ppm以下であることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記顔料分散液の液性成分中に含有されるSi、Ca、Mg、Fe、Cr、Niの各イオン量がいずれも100 ppm以下であることを特徴とする。

30 本発明の好ましい態様においては、前記顔料がカーボンブラック顔料及び／又

は有機顔料であることを特徴とする

本発明の好ましい態様においては、前記顔料がC. I. ピグメントイエロー、C. I. ピグメントレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. ピグメントブルー、C. I. ピグメントオレンジ、C. I. ピグメントグリーン、C.

- 5 I. ピグメントブラウンからなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の顔料であることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記顔料がフタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、縮合アゾ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ペリレン顔料からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の顔料であることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記表面処理工程において高分子物質を直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入することを特徴とする。

本発明の顔料分散液は、前記製造方法により製造されたことを特徴とする。

本発明の顔料インクは、少なくとも前記顔料分散液を含有することを特徴とする。

本発明の記録方法は、前記インクにエネルギーを与えて記録ヘッドから吐出させ、記録媒体に付着させる工程を有することを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記エネルギーが力学的エネルギーであることを特徴とする。

本発明の好ましい態様においては、前記エネルギーが熱エネルギーであることを特徴とする。

本発明の記録物は、前記記載方法により記録されたことを特徴とする。

尚、本明細書において、「自己分散型顔料」とは顔料粒子単独で溶媒に分散可能である顔料を意味し、樹脂等の分散剤を顔料粒子表面に吸着させて分散している顔料ではなく、顔料粒子表面に親水性の分散性付与基を化学的に結合させて水への分散を可能にした自己分散型の表面処理顔料（本明細書では「表面処理顔料」ということがある。）を指す。

このような自己分散型の表面処理顔料をインクの着色剤として使用することによって、従来用いられていた樹脂分散剤のような分散剤の含有量を少なくすることができ、目詰りの発生を抑制でき

- るとともに、添加剤の制限が少なくなることから、界面活性剤を添加して記録媒体への浸透性を速めた速乾性のインクとすることができる。また、分散剤を添加しなくなった分だけ着色剤である顔料の含有量を増すことができ、更に、同じ顔料濃度であっても従来の樹脂分散型や界面活性剤分散型のインクと比較して高い
- 5 印字濃度を得ることができる為、発色性を高めた高画質化にも対応しやすい。尚、本明細書中の「顔料粒子」とは基本的に「顔料二次粒子」を指す。

- 本明細書において、「湿潤剤」とは表面処理工程で得られた表面処理顔料、もしくは表面処理顔料のスラリー、ウェットケーキ等を水系媒体（特にイオン交換水や蒸留水）中で分散処理をして分散液とする際に添加するもので、顔料粒子が
- 10 分散媒になじみ易く（湿潤し易く）する効果を有し、かつ分散媒中の顔料粒子同士や顔料と分散メディアとの接触抵抗を大きくして分散効率を上げる効果を有するものである。結果として、分散処理工程における装置のせん断条件を緩やかにでき（装置により顔料分散液に与えるせん断力を低くでき）、また分散処理に要する時間を短縮することが可能となる。

- 又、本明細書において、インクの「液性成分」とは、インク中の顔料粒子などの固形部分と、それらの固形部分を分散して保持する液状部分とに分けた場合の液状部分を意味する。従って、その「液性成分」には、インクを調製する際にベヒクル（インク自体の液状部分）中に混入する不純物も含まれている。また、例
- 15 えば、インクを遠心処理して上清成分と沈殿成分とに分離し、その上清成分を公知の任意の方法で測定することによって前記「液性成分」中に含まれる S i、C a、M g、F e、C r、N i 等の多価金属イオンの各イオン量を測定することができる。多価金属イオンとは2価以上の金属イオンを指す。
- 20

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明における顔料分散液、及び顔料インクに用いることのできる顔料として、以下の顔料を例示することができる。

ブラック用の無機顔料としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、若しくはチャネルブラック等のカーボンブラック（C. 1. ピグメントブラック 7）類を挙げることができる。

また、主にイエローインク用として用いることのできる顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー1 (ハンザイエローG), 2, 3 (ハンザイエロー10G), 4, 5 (ハンザイエロー5G), 6, 7, 10, 11, 12 (ジスアゾイエローAA A), 13, 14, 16, 17, 24 (フラバントロンイエロー), 55 (ジスア
5 ゾイエローAAPT), 61, 61:1, 65, 73, 74 (ファストイエロー
5GX), 75, 81, 83 (ジスアゾイエローHR), 93 (縮合アゾイエロー
3G), 94 (縮合アゾイエロー6G), 95 (縮合アゾイエローGR), 9
7 (ファストイエローFGL), 98, 99 (アントラキノ), 100, 10
8 (アントラピリミジンイエロー), 109 (イソインドリノンイエロー2GL
10 T), 110 (イソインドリノンイエロー3RLT), 113, 117, 120
(ベンズイミダゾロンイエローH2G), 123 (アントラキノイエロー),
124, 128 (縮合アゾイエロー8G), 129, 133, 138 (キノフタ
ロンイエロー), 139 (イソインドリノンイエロー), 147, 151 (ベンズ
イミダゾロンイエローH4G), 153 (ニッケルニトロソイエロー), 154
15 (ベンズイミダゾロンイエローH3G), 155, 156 (ベンズイミダゾロン
イエローHLR), 167, 168, 172, 173 (イソインドリノンイエロー
6GL), 180 (ベンズイミダゾロンイエロー)などを挙げることができる。

更に、マゼンタインク用の顔料としては、C. 1. ピグメントレッド1 (パラ
レッド), 2, 3 (トルイジンレッド), 4, 5 (1TR Red), 6, 7, 8, 9,
20 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23,
30, 31, 32, 37, 38 (ピラゾロンレッドB), 40, 41, 42, 88
(チオインジゴボルドー), 112 (ナフトールレッドFGR), 114 (ブリリア
ントカーミンBS), 122 (ジメチルキナクリドン), 123 (ペリレンバーミ
リオン), 144, 146, 149 (ペリレンスカーレッド), 150, 166,
25 168 (アントアントロンオレンジ), 170 (ナフトールレッドF3RK), 17
1 (ベンズイミダゾロンマルーンHFM), 175 (ベンズイミダゾロンレッド
HFT), 176 (ベンズイミダゾロンカーミンHF3C), 177, 178
(ペリレンレッド), 179 (ペリレンマルーン), 185 (ベンズイミダゾロン
カーミンHF4C), 187, 188, 189 (ペリレンレッド), 190 (ペ
30 リレンレッド), 194 (ペリノンレッド), 202 (キナクリドンマゼンタ),

209 (ジクロロキナクリドンレッド), 214 (縮合アゾレッド), 216, 219, 220 (縮合アゾ), 224 (ペリレンレッド), 242 (縮合アゾスカーレット), 245 (ナフトールレッド), 又は、C. I. ピグメントバイオレット 19 (キナクリドン), 23 (ジオキサジンバイオレット), 31, 32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げるができる。

更にまた、シアンインク用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 (以上いずれもフタロシアニンブルー), 16 (無金属フタロシアニンブルー), 17:1, 18 (アルカリブルートナー), 19, 21, 22, 25, 56, 60 (スレンブルー), 64 (ジクロロインダントロンブルー), 65 (ピオラントロン), 66 (インジゴ)等を挙げるができる。

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック (C. I. ピグメントブラック1) 等の黒色有機顔料を用いることができる。

更にまた、イエロー、シアン、又はマゼンタインク以外のカラーインクに用いる有機顔料として、C. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16 (バルカンオレンジ), 24, 31 (縮合アゾオレンジ4R), 34, 36 (ベンズイミダゾロンオレンジHL), 38, 40 (ピラントロンオレンジ), 42 (イソインドリノンオレンジRLT), 43, 51, 60 (ベンズイミダゾロン系不溶性モノアゾ顔料), 62 (ベンズイミダゾロン系不溶性モノアゾ顔料), 63; C. I. ピグメントグリーン7 (フタロシアニングリーン), 10 (グリーンゴールド), 36 (塩臭素化フタロシアニングリーン), 37, 47 (ピオラントロングリーン); あるいはC. I. ピグメントブラウン1, 2, 3, 5, 23 (縮合アゾブラウン5R), 25 (ベンズイミダゾロンブラウンHFR), 26 (ペリレンボルドー), 32 (ベンズイミダゾロンブラウンHFL)等を挙げるができる。

本発明で用いるインクにおいては、前記の顔料を1種で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

また、本発明の顔料分散液の製造方法による自己分散型顔料は、親水性の分散性付与基として官能基又はその塩を顔料粒子の表面に直接又は多価の基を介して導入 (化学結合) されることによって、分散剤なしに水に分散可能なものとされ

たものであることを特徴とする。

本発明においては、一つの顔料粒子に導入される官能基は単一でも複数種であってもよい。導入される官能基の種類およびその程度は、インク中での分散安定性、色濃度、およびインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されてよい。

親水性の分散性付与基として導入される官能基として、下記式で表わされる官能基又はその塩からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の官能基を挙げることができる。

5
10
-OM, -COOM, -CO-, -SO₃M, -SO₂M, -SO₂NH₂, -RSO₂M, -PO₃HM, -PO₃M₂, -SO₂NHCOR, -NH₃, -NR₃。(但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいナフチル基を表わす。)

15
親水性分散付与基が多価の基を介して顔料に導入する場合、分散性付与基が結合する多価の基としては、例えば、炭素原子数が1～12のアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基等を挙げることがである。

20
親水性の分散性付与基を上記官能基又はその塩を顔料粒子の表面に直接又は多価の基を介して導入させる表面処理手段としては、種々の公知の表面処理手段を適用することができる。

例えば、市販の酸化カーボンプラックにオゾンや次亜塩素酸ソーダ溶液を作用し、カーボンプラックを更に酸化処理してその表面をより親水化处理する手段(例えば、特開平7-258578号公報、特開平8-3498号公報、特開平10-120958号公報、特開平10-195331号公報、特開平10-237349号公報)、カーボンプラックを3-アミノ-N-アルキル置換ピリジウムブロマイドで処理する手段(例えば、特開平10-195360号公報、特開平10-330665号公報)、有機顔料が不溶又は難溶な溶剤中に有機顔料を分散させ、スルホン化剤により顔料粒子表面にスルホン基を導入する手段(例えば、特開平8-283596号公報、特開平10-110110号公報、特開平10-110111号公報)、三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤中に有

25
30

機顔料を分散させ、三酸化硫黄を添加することにより有機顔料の表面を処理し、スルホン基またはスルホンアミノ基を導入する手段（例えば、特開平10-110114号公報）、アゾカップリング反応によりカーボンプラックに結合させたフェニレン基を介することで、水可溶化官能基とポリマーを顔料表面に導入する手段（特開2000-53902号公報）等が挙げられるが、本発明で用いられる表面処理顔料のための作製手段はこれらの手段に限定されるものではない。

又、本発明において親水性の分散性付与基として用いられる硫黄含有分散性付与基としては、硫黄原子を含有し、しかも水中分散性を付与する官能基であれば特に限定されず、具体的には、スルフィン酸（ SO_2^- ）基又はスルホン酸（ SO_3^- ）基を挙げることができる。

上記に示すような自己分散型顔料に導入される親水性の分散性付与基は、少なくとも粒子表面上に存在すればよく、粒子内部に含まれていてもよい。

また、本発明の顔料分散液の製造方法による自己分散型顔料は高分子物質を顔料粒子の表面に直接又は多価の基を介して導入（化学結合）することができる。

高分子物質の顔料表面への導入は、多価の基を介することにより比較的容易に可能となる。この反応はアシル化反応、あるいはエステル基の求核置換反応等によって実現される。

このような高分子物質の具体例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらの同属体（アルキル基の炭素数が1～10のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコールのモノアルキルエーテル類かモノアリアルエーテル類、メトキシポリエチレングリコールのアミン類、ポリビニールアルコール及びポリビニールアルコールとポリ酢酸ビニルのコポリマー、ポリメタクリル酸等）を挙げることができる。これらの高分子物質は少なくとも一つのアミン基、あるいはヒドロキシ基を末端に有することが望ましい。

上記に示す高分子物質を顔料表面に導入した顔料分散液、及びそれを含有するインクを使用した場合、高分子物質の立体障害による沈降特性の向上、印字時の記録媒体への定着性の向上等の効果を得ることができる。

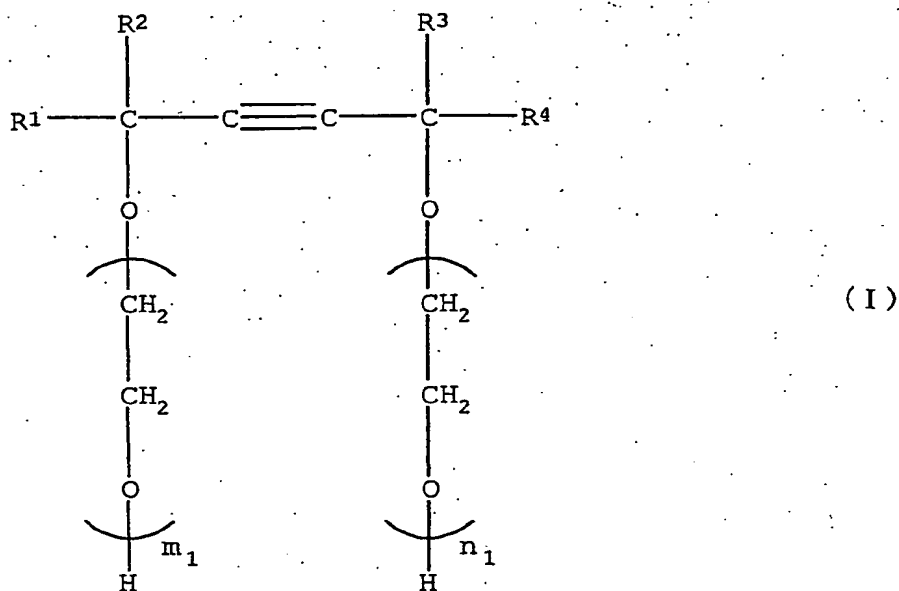
続いて本発明による顔料分散液の製造方法で使用する湿潤剤について説明する。本発明において使用する湿潤剤は、表面処理顔料の水系媒体での分散工程におい

て添加することで顔料の分散効率を向上することができる。

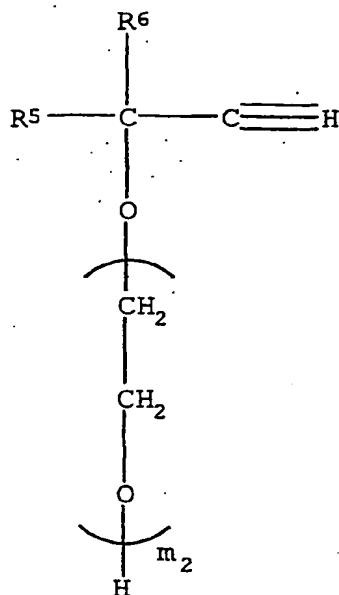
湿潤剤は表面処理顔料の水系媒体（イオン交換水又は蒸留水等）への少なくとも分散時に添加することで顔料粒子が分散媒になじみ易く（湿潤し易く）する効果を有し、かつ分散媒中の顔料粒子同士の接触抵抗を大きくして分散効率を上げる効果を有するものである。結果として、分散処理工程にける装置のせん断条件を緩やかにでき（装置により顔料分散液に与えるせん断力を低くでき）、また分散処理に要する時間を短縮すること、分散液中の多価金属イオン等のコンタミ成分を低減することができる。

湿潤剤として使用できるものは、このような分散効率を上げる効果を有するものであれば特に限定されることなく使用することができるが、特に好適なものとして、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類等を挙げることができる。その他、低級アルコール、ノニオン性界面活性剤が使用でき、更にその他のアルコール類、水溶性有機溶剤やアニオン性、カチオン性、両性の各界面活性剤、糖類等を単独もしくは2種以上を併用して使用することができる。

湿潤剤として使用できるアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類の具体例としては、下記式（I）又は下記式（II）で表される化合物を挙げることができる。



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。）



(II)

(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル記を示し、 m_2 は0から30である。)

具体的な製品名として、例えば、サーフィノールTG、サーフィノール104、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485、サーフィノール61、サーフィノール82（以上いずれもエアプロダクツ株式会社製）、もしくはアセチノールEH、アセチノールEL、アセチノールEO（以上いずれも川研ファインケミカル株式会社製）等を挙げることができる。

又、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類の分散工程における添加量は、顔料に対して重量換算で50分の1以上、且つ2倍以下の範囲であることが好ましい。特に添加量が50分の1未満では十分な分散効果が得られなくなり、大量（例えば顔料の数倍以上）に添加すると表面張力の低下により、インクジェットヘッド近傍においてインクが濡れ広がり、安定性した吐出特性が確保し難くなる。

インク中への湿潤剤の混入量を最小限に抑えたい場合や、インクの浸透性を抑えたい場合は、湿潤剤として分子量の小さいアセチレンアルコール類を使用する

と良い。例えば湿潤剤として上記サーフィノール 6 1 を使用した場合、分散工程の後、分散液を加熱することで揮発させ残存量を最小限に抑えることができる。

湿潤剤として好適に使用できるグリコールエーテル類としては、ジエチレングリコールモノ（炭素数 4～8 のアルキル）エーテル、トリエチレングリコールモノ（炭素数 4～8 のアルキル）エーテル、プロピレングリコールモノ（炭素数 3～6 のアルキル）エーテル、及びジプロピレングリコールモノ（炭素数 3～6 のアルキル）エーテル等を挙げることができ、具体例としてジエチレングリコールモノー *n*－ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー *n*－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノー *n*－ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノー *n*－ブチルエーテルを挙げるができる。その他に使用できるグリコールエーテル類の具体例としてエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノー *n*－プロピルエーテル、エチレングリコールモノー *i s o*－プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノー *i s o*－プロピルエーテル、エチレングリコールモノー *n*－ブチルエーテル、エチレングリコールモノー *t*－ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー *t*－ブチルエーテル、1－メチル－1－メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノー *t*－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノー *n*－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノー *i s o*－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー *n*－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー *i s o*－プロピルエーテル等を挙げる
ことができる。

湿潤剤として使用できるアルキレングリコール類としては、1，2－（炭素数 4～10 のアルキル）ジオール、1，3－（炭素数 4～10 のアルキル）ジオール、1，5－（炭素数 4～10 のアルキル）ジオール、1，6－（炭素数 4～10 のアルキル）ジオールを挙げる
ことができ、具体例としては1，2－ペンタンジオール、1，2－ヘキサジオール、1，3－ブタンジオール、1，5－ペンタ

15

ンジオール、1，6－ヘキサンジオール等を挙げることができる。

前記のグリコールエーテル類及び／又はアルキレングリコール類は湿潤剤としての効果を有する他、溶解助剤としての特性も備える。すなわち前述のアセチレングリコール類のうち単独では水への溶解性が低い化合物を使用する場合、グリ
5 コールエーテル類を併用して添加することでアセチレングリコール類の溶解性を高めその添加量を増やすことができる。

更にまた、前記のグリコールエーテル類及び／又はアルキレングリコール類は少なからず殺菌・防菌作用を有する為、分散液中、及びインク中に混入していると、微生物、菌類等の発生を抑えることができる。従って、分散工程の湿潤剤として一定以上（重量換算で数%以上）添加することで、殺菌剤や防腐剤等を新たに
10 添加することなくこれら微生物の発生を抑えることができる。

その他の湿潤剤の具体例は、例えば低級アルコールとしてはメタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノール、1－ブタノール、2－ブタノール、イソブチルアルコール、t－ブチルアルコール、1－ペンタノール、2－ペン
15 タノール、3－ペンタノール、2－メチル－1－ブタノール、イソペンチルアルコール、t－ペンチルアルコール、3－メチル－2－ブタノール、ネオペンチルアルコールを挙げることができ、ノニオン性界面活性剤としてはフッ素系共重合物、シリコン系共重合物、アクリル酸共重合物、ポリオキシエチレンアルキ
20 ルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアル
25 ルキルエーテル、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型、ポリエチレンオキサイド縮合型ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。

30 更に他の湿潤剤の具体例は、水溶性有機溶剤としてはエチレングリコール、ジ

- エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、
- 1, 2, 6-ヘキサントリオール等、アルコール類として1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール等、アニオン性界面活性剤としては高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸の塩 (Na、K、Li、Ca) ホルマリン重縮合物、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩等、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、 α -オレフィンスルホン酸塩、
- N-アシルメチルタウリン、アルキルエーテル硫酸塩、第二級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、モノグリサルフェート、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等、カチオン性界面活性剤としては脂肪族アミン塩、第4アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスフォニウム塩等、両性界面活性剤としてはカルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩、レシチン等、糖類としてはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。
- 本発明による顔料分散液の製造方法においては、前記の湿潤剤を、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。又、湿潤剤の添加量は、少なくとも添加により分散効率の向上効果が得られ、且つ、顔料の分散状態や顔料分散液の実際の使用に弊害をもたらさない範囲であれば特に限定されないが、好ましい添加量は分散工程の顔料分散液に対して0.05重量%~50重量%であり、より好ましい添加量は0.1~30重量%である。添加量が0.05重量%より少な

いと湿潤剤としての効果が十分得られなくなり、50重量%を超えると顔料粒子の分散が不安定になる場合がある。

次に本発明による顔料分散液の製造方法の工程について説明する。

5 本発明の顔料分散液の製造方法は主に「顔料の表面処理工程」と「表面処理顔料の分散工程」の二つの工程からなる。

「顔料の表面処理工程」では、水系あるいは非水系の溶媒中で顔料と表面処理剤とを混合することで、もしくはその混合物を加熱することにより顔料の表面処理（分散性付与基の導入）を実施する。表面処理後、得られた反応生成物を水洗、限外濾過、逆浸透、遠心分離、及び／又は濾過などを繰り返して残留未反応物、
10 反応副生成物、残留処理剤等の除去を実施することにより表面処理顔料を得ることができる。

尚、表面処理工程において使用する顔料は、親水性の分散性付与基を導入する前に、予め粉碎処理をして微粒化してあることが望ましい。顔料の粉碎処理はジルコニアビーズ、ガラスビーズ、無機塩等の粉碎メディアを使用して、湿式粉碎
15 あるいは乾式粉碎により行うことができる。粉碎装置としてはアトライター、ボールミル、振動ミル等を挙げることができ、粉碎処理後は顔料の洗浄、限外ろ過等により粉碎メディアや粉碎装置から発生するコンタミ成分を除去することが望ましい。特に乾式粉碎と無機塩を組み合わせた粉碎処理方法（ソルトミリング法）は、粉碎メディアより発生するコンタミ成分が水溶性の無機塩である為、水
20 による洗浄で簡便に除去することができる。

次の「表面処理顔料の分散工程」では、前記「顔料の表面処理工程」得られた表面処理顔料、あるいは表面処理顔料のスラリー、ウェットケーキ等を5～40重量%程度の濃度になるように水系媒体（特にイオン交換水又は蒸留水）中に湿潤剤、必要に応じて中和剤等と共に添加し、攪拌装置、もしくは分散装置を用いて
25 適当なせん断力を与えて顔料粒子を水系媒体で分散させて自己分散型顔料分液を得ることができる。但し、湿潤剤は少なくとも分散工程において顔料と混合状態であればよく、顔料へ添加する時期は分散工程前であっても分散工程の途中であっても構わない。

前記「顔料の表面処理工程」と「表面処理顔料の分散工程」は連続して実施する
30 ことも可能であり、特に顔料の表面処理を水系溶媒で実施する場合、表面処理

工程の反応溶媒と分散工程の分散媒が同じ水系にできるため連続した工程を組みやすい。但し、表面処理工程の残留未反応物、反応副生成物等の除去は分散工程の前に実施した方が、最終的により分散安定性に優れる顔料分散液を得やすい。

一方、表面処理工程の溶媒が非水系溶媒である方が、残留未反応物等を目的物である表面処理顔料から分離除去しやすい場合もある。

ここで本発明による顔料分散液の製造方法の例として、硫黄含有分散性付与基を表面に有する顔料分散液の製造方法の一例を以下に挙げて、更に詳しく説明する。

まず「顔料の表面処理工程」では、微細な粒子状、もしくは粉状の顔料を、顔料の3～200重量倍量の非プロトン性溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン又はスルホラン）中に入れ、顔料の整粒処理を行いながら、スルホン化剤で処理する。スルホン化剤としては、例えば、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸、アミド硫酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、三酸化硫黄、発煙硫酸、又は硫酸等を、単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。スルホン化剤による処理は、加熱（約60～200℃）下及び攪拌下で行うことができ、加熱は、スルホン化剤の添加前又は添加後に行うことができる。スルホン化処理の後、得られた顔料スラリーから、非プロトン性溶媒と残留するスルホン化剤とを除去する。除去処理は、水洗、限外濾過、逆浸透、遠心分離、及び／又は濾過などを繰り返して実施することができる。また、前述の整粒分散処理、及びスルホン化処理において混入したコンタミ成分も非プロトン性溶媒、及びスルホン化剤と共に除去される。

次に「表面処理顔料の分散工程」として、前記「顔料の表面処理工程」で得られたスルホン化処理顔料を、5～40重量%程度の濃度になるように水性液体（特に、イオン交換水又は蒸留水）中に、前述した湿潤剤、及び中和剤と共に添加し、分散処理を短時間で行うことにより、顔料水性分散液を得ることができる。

分散処理の際に使用できる装置としてはスターラー、ペイントシェーカー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、スピードラインミル、ホモミキサー、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー等をあげることができる。

湿潤剤として使用できるものとしては前述の各種の湿潤剤を使用できるが、特

に好適なものとして、前述のアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類等を挙げることができる。

中和剤は顔料表面の硫黄含有分散性付与基を解離する為に添加するものであり、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等をあげることができる。

本発明における自己分散型顔料の分散性付与基の導入量は、顔料粒子1 g当たり、好ましくは 10×10^{-6} 当量以上であり、より好ましくは 15×10^{-6} 当量以上である。分散性付与基の導入量が、顔料粒子1 g当たり 5×10^{-6} 当量未満であると分散している顔料粒子の凝集等が発生し、分散液の増粘や分散している顔料粒子の粒径拡大等、顔料分散液の安定性が低下する。

前記分散性付与基の導入量の測定は、例えば硫黄含有分散性付与基の場合、顔料水性分散体を酸素フラスコ燃焼法で処理し、過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法で硫酸イオン（2価）を定量し、スルホン酸基及びスルフィン基に換算することによって測定することができる。

本発明における顔料分散液のゼータ電位は、顔料濃度が0.001～0.01重量%になるように顔料分散液をイオン交換水で希釈した希釈液として測定した場合の、20℃、pH8～pH9における顔料粒子のゼータ電位の絶対値が30 mV以上であることが好ましい。より好ましくは40 mV以上であり、更により好ましいゼータ電位の絶対値は50 mV以上である。顔料粒子のゼータ電位の絶対値が20 mV以下の顔料分散液の場合、分散性付与基の導入量が不十分である場合と同様に顔料分散液の保存安定性が低下する。

本発明の製造方法における少なくとも分散工程時の顔料分散液の表面張力は50 mN/mであることが好ましく、より好ましくは40 mN/mである。分散工程時の表面張力が60 mN/m以上であると、効率的な分散処理を行うことができず、顔料分散液への金属イオン、顔料粒子からの剥奪物等コンタミ成分が、分散液中に多く混入することになる。通常、表面処理顔料による顔料分散液の表面張力は高く、水と変わらない値（70～72 mN/m）となり、従って前述したような適切な湿潤剤の添加が必要である。

また本発明の製造方法による顔料分散液の自己分散型顔料粒子の平均粒径は、好ましくは10～300nmである。平均粒径が10nm未満になると顔料の耐光性極端に低下することがあり、300nmを越えると自然沈降による影響が特に顕著になり、分散系に顔料の濃度分布が生じる。沈降の面から好ましい顔料粒子の平均粒径は200nm以下であり、更に好ましくは130nm以下であり、
5 もっとも好ましい顔料粒子の平均粒径は100nm以下である。

続いて発明における顔料分散液、及びそれを含有するインクについて説明する。本発明のインクは少なくとも本発明の製造方法により製造された顔料分散液を含有することを特徴とし、その含有量は、表面処理顔料の重量濃度として、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1.0～12重量%、最も好ましくは2～10重量%である。インクの顔料含有量が0.5重量%未満になると印字濃度が不十分となることがあり、30重量%を越えると、インク粘度の点からインク中に保湿成分を添加する量が制限され、インクジェットヘッドのノズル目詰まりが発生しやすくなったり、インクの粘度が高くなり安定吐出が得られないこと
10 がある。

又、本発明で用いるインクは、インクの記録媒体である紙に対する浸透性を高める目的で浸透剤を含有する。

浸透剤は分散時に添加する前述の湿潤剤と同一であっても良く、また異なっても構わない。湿潤剤として分散時の顔料同士の接触を高め、しかも記録紙への浸透性を高めるものを予め選択することで両方の特性を確保することができる。更に、インクジェットプリンタ用インクとして使用する場合、泡立ちが少ないこと、インクジェットヘッドのノズル内で乾燥し難い特性を有するものが特に好適である。このような特性を全て満たすものを湿潤剤として使用した場合、湿潤剤と浸透剤を別個に添加する必要がないため、インク物性、特に粘度の点から有利である。
20 25

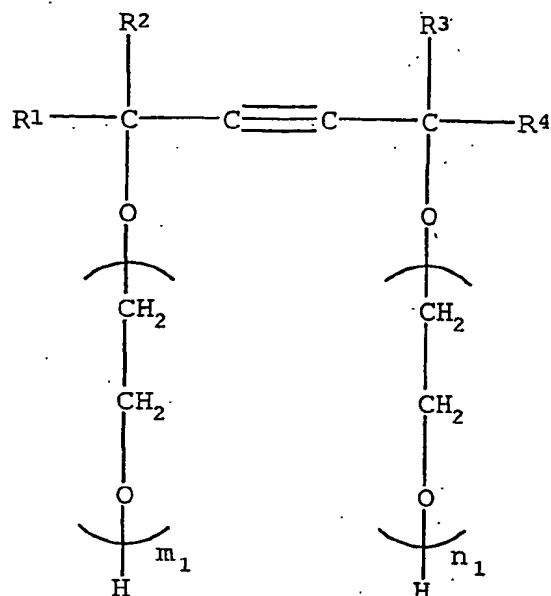
このような湿潤剤、浸透剤に求められる特性を満足するものとして、前述のアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類を挙げることができる。

アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類の具体例としては、下記式
30 (I) 又は下記式 (II) で表される化合物を挙げることができる。

21

5

10

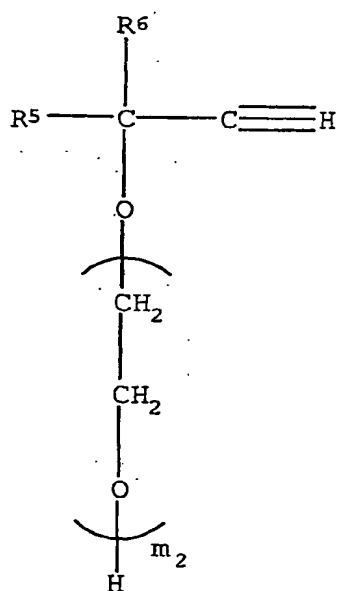


(I)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。)

20

25



(II)

(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル記を示し、 m_2 は0から30である。)

30

具体的な製品名として、例えば、サーフィノールTG、サーフィノール104、
5 サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485、サーフィノール61、サーフィノール82（以上いずれもエアプロダクツ株式会社製）等、もしくはアセチノールEH、アセチノールEL、アセチノールEO（以上いずれも川研ファインケミカル株式会社製）等を挙げる
ことができる。

10 グリコールエーテル類の具体例としてジエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノー n -ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノー n -ブチルエーテルを挙げることができ、更に、前述したその他のグリコールエーテル類を使用することができる。

15 本発明のインクにおいては、浸透剤としてこれらのアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類を、単独又は併用して使うことができ、インクに対する添加量は、0～30重量%が好ましいが、0.5～10重量%がより好ましい。添加量が30重量%を越えると、インク吐出ヘッドのノズル周りを不均一に濡らし、安定吐出が困難になる。

20 その他、本発明のインクの浸透剤としては、同様に、前述のアルコール類、ノニオン性界面活性剤、水溶性有機溶剤、その他の界面活性剤を使用することができる。

本発明で用いるインクにおいては、これら前記の浸透剤を、1種で又は2種以上を組合せて、使用することができる。

25 本発明で用いるインクにおいては、前記浸透剤の助剤として、インクの浸透性を制御し、更にノズルの耐目詰まり性、インクの保湿性、あるいは浸透剤の溶解性を向上する目的で前述もしくは他の界面活性剤、並びに、高沸点低揮発性の多価アルコール類、あるいはそれらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、若しくはエステル化物等の親水性高沸点低揮発性溶媒等を、1種で又は2種以上を組合
30 せて、使用することができる。

高沸点低揮発性の多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、若しくはポリプロピレングリコールや1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール類等を用いることができ、またそれらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、若しくはエステル化物等を用いることができ、更に、その他にもN-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、モノエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、若しくはトリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤等の親水性高沸点低揮発性溶媒を用いることもできる。

また、本発明で用いるインクにおいては、主溶媒である水に加えて、乾燥性の向上を目的として、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、若しくはブタノール等の高揮発性の一価アルコール類を少量含有することができる。

また、本発明で用いるインクにおいては、インクを最適なpH値に調節するために、pH緩衝液を使用することができる。pH緩衝液としては、例えば、フタル酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、酒石酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、又はトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩等を挙げることができる。pH緩衝液の含有量は、ヘッド部材の耐久性とインクの安定性の観点から、インクのpH値が約7～10になる量であることが好ましい。

また、本発明の顔料分散液、これを含有するインクは、必要に応じて、その他の添加剤、例えば、防カビ剤、防腐剤、又は防錆剤として、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ベンチアゾリン-3-オン〔製品名：プロキセルXLII・（ICI製）〕、若しくは3, 4-イソチアゾリン-3-オン、オキサゾリジン系化合物、アルキルイソチアズロン、クロルアルキルイソチアズロン、ベンズイソチアズロン、プロモントロアルコールおよび／またはクロルキシレノール等を含むことができる。更に、

ノズル乾燥防止の目的で、尿素、チオ尿素、及び／又はエチレン尿素等を含むこともできる。

- 5 本発明で用いるインクの諸物性は適宜制御することができるが、好ましい態様によれば、インクの粘度は $10 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $5 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 以下 (20°C) である。この粘度範囲のインクは、インク吐出ヘッドから安定に吐出される。また、インクの表面張力も適宜制御することができるが、 $25 \sim 50 \text{ mN/m}$ (20°C) であるのが好ましく、より好ましくは $30 \sim 40 \text{ mN/m}$ (20°C) である。

[作用]

- 10 本発明による顔料分散液とその製造方法を開発する過程で本発明者らは以下の知見を得た。但し、本発明は以下の推論によって限定されるものではない。

前述のように、昨今、インクジェットプリンタの高画質化及び高速化により、特に顔料インクにおいて安定した吐出特性を確保することが困難になっている。

- 15 表面処理顔料インクでは、分散剤として樹脂等を添加する必要がない為、このような樹脂に起因する吐出不良、あるいは分散樹脂が顔料からはがれることによる保存安定性の低下等が発生せず、従って吐出不良や保存安定性の低下は生じないと考えられていた。しかしながら、表面処理顔料インクであっても、高画質・高速化の為ノズル径が小さくなり、ヘッド駆動周波数が高くなったインクジェットプリンタにおける印字では、インクドットの飛行曲がりが発生したり、長時間
20 印字をしない状態で放置後、再度印字しようとする顔料の凝集等によりノズルが詰まって吐出不良が頻発した。本発明者らは、表面処理した自己分散型顔料の分散液の製造において、表面処理顔料を水系媒体に分散する工程で、適切な湿潤剤を予め添加しその存在下で分散処理を短時間で実施することにより、上記のような吐出不良、顔料の凝集等の問題を解決することに成功した。

- 25 このような効果は以下のように推論される。

- 表面処理顔料は、表面処理工程において微粒化した顔料粒子の粒子表面に親水性の分散性付与基を導入する。表面処理工程では反応時に発生する副生成物や残留物を洗浄する必要がある、このとき顔料はスラリーやウェットケーキ、乾燥物等の濃縮状態になる。この濃縮状態の表面処理顔料粒子を水系の溶媒に均一に分散
30 するのが次の分散工程である。

自己分散型の表面処理顔料のここでの分散工程は、従来の樹脂分散剤等を使用した顔料の分散とは異なる。従来の樹脂分散剤により顔料を分散する分散液では、顔料と分散剤と水とを分散装置で高いせん断力をかけながら分散することが必要である。この場合の分散は顔料凝集物を砕きながら（顔料粒子を小さくしながら）顔料表面に分散剤を吸着させて水系媒体に分散する必要があるからである。

一方、自己分散型の表面処理顔料の分散工程では、高濃度で強いせん断力を与えて顔料粒子を分散しようとする、逆に顔料粒子が凝集して粒径が拡大することがあった。これは強いせん断力を顔料に与えた為に、顔料表面に結合している親水性の分散基が物理的にとれたり、顔料粒子が更に小さく壊れて親水処理されていない面がでてきたと推定される。このような強いせん断力を与えた場合の凝集現象はカーボンブラック顔料より有機顔料に顕著に確認された。また、高分子物質を顔料表面に導入（結合）している場合、その分子量が親水性の分散性付与基より大きいため、分散基以上に顔料表面から物理的にとれる可能性がある。

本発明者が顔料粒子が壊れない程度のせん断力で時間かけて分散することを試みた場合、顔料を微細な粒子（100nm前後）になるまで分散処理を実施すると分散に要する時間が長時間（10時間以上）になった。このように緩やかなせん断条件で長時間分散処理した場合、顔料粒子が壊れることによる顔料の凝集や粒径拡大は発生しなかったが、今度は分散メディア等により発生するコンタミ成分（Si、Fe、Ni、Cr等の各イオン）がインク中に多量に混入して、インク吐出、及びインクの長期保存安定性に悪影響を与えることになった。例えば、ガラスビーズを使用した場合、摩耗によりビーズの主成分であるSiがインク中に溶解することとなり、Siが溶解したインクをインクジェットプリンタで使用すると、ノズル付近で溶解していたSiが固化付着し、飛行曲がりや吐出不良を発生させることが確認された。一方、このようなメディアの摩耗を防ぐために、分散メディアとしてジルコニアビーズ等の硬度が高いものを使用すると、今度は分散装置の内壁（例えばステンレス製）が摩耗してその成分であるFe、Ni、Cr等がインク中に混入する為、同様に吐出不良、及び長期保存時の物性変化が生じてしまった。

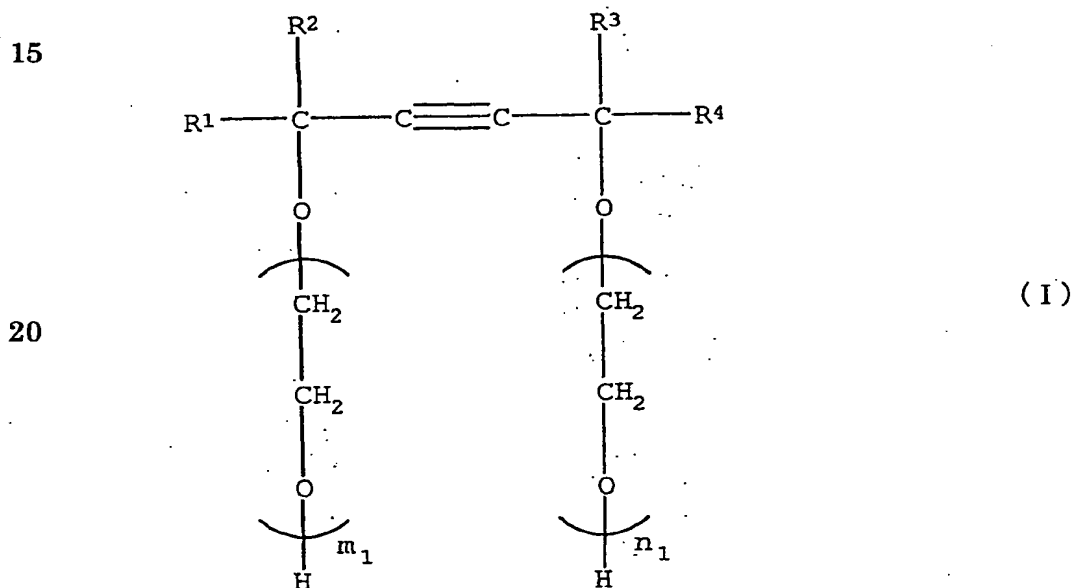
インク中に混入する金属イオン等のコンタミにより吐出不良、特に保存安定性が損なわれる要因は明確にはわかっていないが、表面処理顔料が顔料表面に有し

ている分散基の電氣的反発力によって分散安定を保っていることから推定して、金属イオンの影響によりその電氣的反発力が損なわれて顔料の凝集が発生しているとも考えられる。

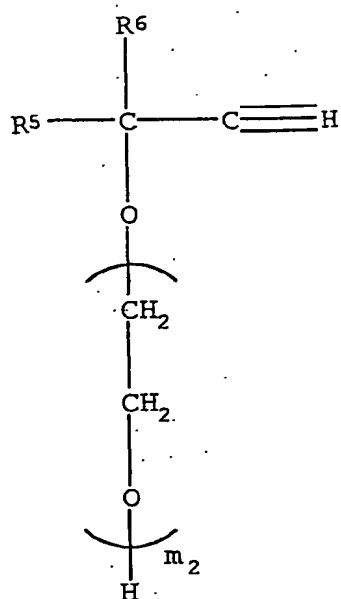
従って、このような顔料の凝集や粒径拡大、もしくは吐出不良や保存安定性の低下等の問題の解決する為には、分散処理を緩やかなせん断力で実施し、しかもその時間をできるだけ短縮することが必要と考えられる。

本発明者らは適切な湿潤剤を添加することで分散処理時間の大幅な短縮（約 10 分の 1）に成功した。その結果、昨今の高画質化、高速化の為に、ノズル径が小さくなり高周波数で駆動するヘッドを有するインクジェットプリンタにおける安定した印字特性、及び物性変化のない保存安定性の両特性を確保したインクジェットプリンタ用顔料インクの製造に成功した。

又、このような湿潤剤として下記式（I）もしくは下記式（II）で表されるアセチレングリコール類やアセチレンアルコール類が非常に効果的であった。



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は 0 から 30 である。）



(II)

(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル記を示し、 m_2 は0から30である。)

更にまた、このようなアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類はインクの浸透剤としても高い効果も有している。発泡性を抑える特性を有している為、この点からも分散時の湿潤剤、浸透剤としても有効である。湿潤剤としても浸透剤としても、両特性の物質をそれぞれ添加する必要が無いためインク粘度を低く抑えることができ、この様な点からも好ましい。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。また、実施例の説明においては、顔料粒子表面に直接及び／又は多価の基を介して親水性の分散性付与基を化学的に結合させて水への分散を可能にした自己分散型の表面処理顔料を単に表面処理顔料と称する。以下の実施例及び比較例において、部及び％は、特に断らない限り、重量による。

また、実施例1～14、比較例1～4で得られた顔料分散液の物性値(表面張

力、平均粒径)は、以下の方法で測定した。

「表面張力の測定」

各実施例、又は比較例で得た顔料分散液の20℃の表面張力を表面張力計(協和界面科学社製CBVP-A3)で測定した。

5 「平均粒径の測定」

各実施例、又は比較例で得た、顔料分散液を顔料濃度が0.001~0.01重量%に(顔料により測定時の最適濃度が若干異なる為)なるようにイオン交換水で希釈し、その分散粒子の20℃における平均粒径を粒度分布計(大塚電子社製ELS-800)で測定した。

10 実施例1

(1) 表面処理顔料の作製:カーボンプラック

(表面処理工程)

カーボンプラック(三菱化学社製「MA-100」)20部をスルホラン250部中に混合し、アイガーモーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、
15 ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間整粒分散し、整粒分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去したのち、150℃に温度制御した。次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後に水中に注ぎ、ろ過することで、スルフィン酸(SO_2^-)基又はスルホン酸(SO_3^-)基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンプラック顔料のスラリーを得た。

20

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

25 実施例1(1)で得られた表面処理カーボンプラック15部に湿潤剤としてサ－フィノール485(エア－プロダクツ社製)1.5部、中和剤としてジエタノールアミン2部、イオン交換水81.5部を加えペイントシェーカー(ガラスベース使用;ビーズ充填率=60%;メディア径=1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が100nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与
30 基を導入した表面処理カーボンプラック顔料分散液(表面張力;33mN/m)

を得た。分散時間は約 1 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 1 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 40 部に対して、ジエチレングリコールモノー n-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 15 部、
5 イオン交換水 35 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 1 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

	表面処理カーボンブラック顔料	6.0%
	サーフィノール 485	0.6%
10	ジエチレングリコールモノー n-ブチルエーテル	10.0%
	グリセリン	15.0%
	ジエタノールアミン	0.8%
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンブラック顔料、サーフィノール 485、
15 ジエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理カーボンブラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例 1 (3) で調整したインクを必要量取り出し、遠心限外濾過装置 (C-15 ; ミリポア社) によって遠心分離処理した。フィルターとしては、タイプ N
20 MWL 10000 を使用し、遠心条件は、2500 G × 60 分とした。得られた濾液 10 mg を酸素フラスコ法燃焼法で処理した後、0.2% 硝酸水溶液に吸収させた。続いて、イオンクロマトグラフ法 (カラム ionPac AS12A ; 日本ダイオネクス社 DX-500) で定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、50 ppm、32 ppm、20 ppm、45 ppm、33 ppm、15 ppm でありいずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオンの総量は約 200 ppm であり 600 ppm 以下であった。

(5) 印字試験

実施例 1 (3) で調整したインクとセイコーエプソン社製のインクジェット記録方式プリンタ EM-900C を使用して、中性普通紙としてゼロック P (富
30

士ゼロックス製)、酸性普通紙としてEPP(セイコーエプソン製)、再生紙としてゼロックス-R(富士ゼロックス製)のそれぞれの紙に対する印字試験を行った。

- 5 得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の非常に良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性も良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、非常に安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

10 (6) インクの保存安定性試験

実施例1(3)で調整したインクをガラス製のサンプルビンに入れ、それぞれ60℃/1週間、-20℃/1週間放置して、放置前後におけるインクの発生異物及び沈降物について調べた。

- 15 異物の評価は5μm綾曇みフィルターでインクを濾過後、顕微鏡によりフィルター上に残っている異物量を観察することで行い、沈殿物についてはサンプルビンの底部を目視で観察した。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈殿物の発生が無く、非常に良好な保存安定性であった。

実施例2

- 20 (1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントブルー15：3

(表面処理工程)

- 25 フタロシアニンブルー顔料(C. I. ピグメントブルー15：3)15部をキノリン450部と混合し、アイガーモータミルM250型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で2時間整粒分散させ、整粒分散終了した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら120℃に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体20部を加えて8時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後、水中に注ぎ、濾別することで、スルフィン酸(SO_2^-)基又はスルホン酸(SO_3^-)基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理フ
- 30

タロシアニンブルー顔料のスラリーを得た。

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 2 (1) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料 10 部に湿潤剤
5 としてサーフィノール 465 (エアプロダクツ社製) 2 部、中和剤としてトリエタノールアミン 3 部、イオン交換水 85 部を加えペイントシェーカー (ガラス
ベース使用; ビーズ充填率=60%; メディア径=1.7 mm) を使用して顔料
の平均粒子径 (二次粒子径) が 95 nm になるまで分散して硫黄含有分散性付与
基を導入した表面処理フタロシアニン顔料分散液 (表面張力; 32 mN/m) を
10 得た。分散時間は約 1 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 2 (2) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液 50 部に
対し、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 5 部、グリセリン 15
部、イオン交換水 30 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による
15 実施例 2 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理フタロシアニンブルー顔料	5.0%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	5.0%
20 グリセリン	15.0%
トリエタノールアミン	1.5%
イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、サーフィノール 46
5、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理フタロシアニンブルー
25 顔料分散液として添加している部分も含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例 2 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同
様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオ
ン量はそれぞれ順に、65 ppm、15 ppm、20 ppm、25 ppm、18
30 ppm、16 ppm であり、いずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオ

ンの総量は約 160 ppm であり 600 ppm 以下であった。

(5) 印字試験

実施例 2 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

- 5 得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク
10 吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

(6) インクの保存安定性試験

実施例 2 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

- 15 いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈殿物の発生が無く、良好な保存安定性であった。

実施例 3

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントイエロー 110

- 20 粉碎処理により予め微粒化したイソインドリノンイエロー顔料 (C. I. ピグメントイエロー 110) 20 部をキノリン 500 部と混合し、マグネティックスターラーで十分攪拌混合した。この顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら、120℃に加熱し系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、反応剤としてスルホン化ピリジン錯体 20 部を加えて 4 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄してから水中に注ぎ、濾過することで、スルフィン酸 (SO_2
25 -) 基又はスルホン酸 (SO_3^-) 基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理イソインドリノンイエロー顔料のスラリーを得た。

(2) 分散液の作製 (分散処理工程)

- 30 実施例 3 (1) で得られた表面処理イソインドリノンイエロー顔料 40 部に湿潤剤としてサーフィノール 485 (エアープロダクツ社製) 2 部とサーフィノール 104 (エアープロダクツ社製) 0.5 部とジエチレングリコールモノ- n -

- 5 ブチルエーテル5部、中和剤としてトリプロパノールルアミン3部、イオン交換水54.5部を加えペイントシェーカー（ジルコニアビーズ使用；ビーズ充填率＝60%；メディア径＝1.7mm）を使用して顔料の平均粒子径（二次粒子径）が90nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理イソインドリノンイエロー顔料分散液（表面張力；30mN/m）を得た。分散時間は約1時間であった。

（3）インクジェット記録用インクの調製

- 10 実施例3（2）で得られた表面処理イソインドリノン顔料分散液20部に対して、グリセリン15部、イオン交換水65部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例3のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

	表面処理イソインドリノン顔料	8.0%
	サーフィノール485	0.4%
	サーフィノール104	0.1%
15	ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	1.0%
	グリセリン	15.0%
	トリプロパノールアミン	0.6%
	イオン交換水	残

- 20 （尚、インク組成中の表面処理イソインドリノン顔料、サーフィノール485、サーフィノール104、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロパノールアミン、イオン交換水は表面処理イソインドリノンイエロー顔料分散液として添加している部分も含む。）

（4）各イオンの定量

- 25 実施例3（3）で調整したインクを必要量取り出し、実施例1（4）記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、35ppm、20ppm、50ppm、92ppm、75ppm、40ppmであり、いずれも100ppm以下であった。多価金属イオンの総量は約330ppmであり600ppm以下であった。

（5）印字試験

- 30 実施例3（3）で調整したインクを使用して実施例1（5）記載と同様の方法

により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の非常に良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は良好であった。

- 5 また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、非常に安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

(6) インクの保存安定性試験

- 10 前記実施例 3 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈降物の発生が無く、非常に良好な保存安定性であった。

実施例 4

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントレッド 122

- 15 ジメチルキナクリドン顔料 (C. I. ピグメントレッド 122) 20 部をキノリン 500 部と混合し、アイガーモータミル M250 型 (アイガー・ジャパン社製) でビーズ充填率 70% 及び回転数 5000 rpm の条件下で 2 時間整粒分散させ、整粒分散終了した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら、120℃ に加熱し系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、反応剤としてスルホン化ピリジン錯体 20 部を加えて 4 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄してから水中に注ぎ、濾過することで、スルフィン酸 (SO_2^-) 基又はスルホン酸 (SO_3^-) 基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理キナクリドン顔料のスラリーを得た。

25 (2) 分散液の作製 (分散処理工程)

- 実施例 4 (1) で得られた表面処理ジメチルキナクリドン顔料 15 部に湿潤剤としてアセチノール EH (川研ファインケミカル社製) 3 部、及びトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 20 部、中和剤としてプロパノールアミン 2 部、イオン交換水 60 部を加えペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 = 60%; メディア径 = 1.7 mm) を使用して顔料慮の平均粒子径
- 30

(二次粒子径)が100nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液(表面張力;30mN/m)を得た。分散時間は約1.5時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

- 5 実施例4(2)で得られた表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液30部に対して、アセチノールEH(川研ファインケミカル社製)0.3部、グリセリン15部、イオン交換水54.7部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例4のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

10	表面処理ジメチルキナクリドン顔料	4.5%
	アセチノールEH	1.2%
	トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	6.0%
	グリセリン	15.0%
	プロパノールアミン	0.6%
15	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理ジメチルキナクリドン顔料、アセチノールEH、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロパノールアミン、及びイオン交換水は表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液として添加している部分も含む。)

20 (4) 各イオンの定量

実施例4(3)で調整したインクを必要量取り出し、実施例1(4)記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、95ppm、75ppm、50ppm、53ppm、43ppm、23ppmであり、いずれも100ppm以下であった。多価金属イオ

25 ンの総量は約350ppmであり600ppm以下であった。

(5) 印字試験

実施例4(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法により印字試験を行った。

30 得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の非常に良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

5 (6) インクの保存安定性試験

前記実施例4(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例1(5)記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈降物の発生が無く、非常に良好な保存安定性であった。

10 実施例5

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントバイオレット19

15 粉碎処理により予め微粒化したキナクリドン顔料(C. I. ピグメントバイオレット19)20部をキノリン500部と混合し、マグネティックスターラーで十分攪拌混合した。得られた顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら120℃に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体20部を加えて8時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、ろ過することで、スルフィン酸(SO_2^-)基又はスルホン酸(SO_3^-)基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理

20 キナクリドン顔料のスラリーを得た。

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例5(1)で得られた表面処理キナクリドン顔料10部に湿潤剤としてサーフィノール420(エアープロダクツ社製)3部と1,2-ヘキサンジオール

25 5部、中和剤としてプロパノールアミン2部、サーフィノール420の溶解助剤として2-ピロリドン5部、イオン交換水75部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用；ビーズ充填率=60%；メディア径=1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が95nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理キナクリドン顔料分散液(表面張力；31mN/m)

30 を得た。分散時間は約1時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 5 (2) で得られた表面処理キナクリドン顔料分散液 20 部に対して、サーフィノール 420 (エアープロダクツ社製) 0.4 部、1, 2-ヘキサンジオール 1.4 部、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 3 部、グリセリン 10 部、トリエチレングリコール 5 部、イオン交換水 60.2 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

	表面処理キナクリドン顔料	2.0%
	サーフィノール 420	1.0%
10	1, 2-ヘキサンジオール	2.4%
	2-ピロリドン	1.0%
	トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	3.0%
	グリセリン	10.0%
	トリエチレングリコール	5.0%
15	プロパノールアミン	0.4%
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理キナクリドン顔料、サーフィノール 420、1, 2-ヘキサンジオール、2-ピロリドン、プロパノールアミン、及びイオン交換水は表面処理キナクリドン顔料分散液として添加している部分も含む。)

20 (4) 各イオンの定量

実施例 5 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、65 ppm、15 ppm、43 ppm、25 ppm、18 ppm、16 ppm であり、いずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオンの総量は約 190 ppm であり 600 ppm 以下であった。

25 (5) 印字試験

実施例 5 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

5 (6) インクの保存安定性試験

実施例5(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例1(5)記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈降物の発生が無く、非常に良好な保存安定性であった。

10 実施例6

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントイエロー128

縮合アゾイエロー顔料(C. I. ピグメントレッド128)20部をキノリン500部と混合し、アイガーモータミルM250型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で2時間整粒分散させ、
15 整粒分散終了した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱し系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、反応剤としてスルホン化ピリジン錯体20部を加えて4時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄してから水中に注ぎ、濾過することで、スルフィン酸(SO_2^-)基又はスルホン酸(SO_3^-)基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理縮合アゾイエロー顔料のスラリーを得た。

20

(2) 分散液の作製(分散処理工程)

実施例6(1)で得られた表面処理縮合アゾイエロー顔料5部に湿潤剤としてアセチノールEO(川研ファインケミカル社製)0.1部とジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル10部、中和剤として水酸化ナトリウム0.5部、
25 イオン交換水84.4部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用；ビーズ充填率=60%；メディア径=1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が110nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理縮合アゾイエロー顔料分散液(表面張力；39mN/m)を得た。分散時間は約3時間であった。

30

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例6(2)で得られた表面処理縮合アゾイエロー顔料分散液60部に対して、アセチノールEH(川研ファインケミカル社製)0.5部、グリセリン5部、テトラエチレングリコール10部、トリエタノールアミン0.9部、イオン交換水23.6部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例6のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

	表面処理縮合アゾイエロー顔料	3.0%
	アセチノールEO	0.06%
10	アセチノールEH	0.5%
	ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	6.0%
	グリセリン	5.0%
	テトラエチレングリコール	10.0%
	水酸化ナトリウム	0.5%
15	トリエタノールアミン	0.9%
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理縮合アゾイエロー顔料、アセチノールEO、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、水酸化ナトリウム、及びイオン交換水は表面処理縮合アゾイエロー顔料分散液として添加している部分も含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例6(3)で調整したインクを必要量取り出し、実施例1(4)記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、95ppm、85ppm、80ppm、53ppm、43ppm、23ppmであり、いずれも100ppm以下であった。多価金属イオンの総量は約390ppmであり600ppm以下であった。

(5) 印字試験

実施例6(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の非常

に良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信した初回の印字でドット抜けが発生したが、クリーニング動作によりすぐ復帰した。実用上問題全く問題なかった。

(6) インクの保存安定性試験

前記実施例6(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例1(5)記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

高温放置においてごく少量の異物が発生が見られたが、実使用上は問題ないレベルであった。沈降物の発生は問題無く、良好な保存安定性であった。

実施例7

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンブラック

(表面処理工程)

カーボンブラック顔料(デグサ社製「スペシャルブラック4」)25部をスルホラン250部中に混合し、アイガーモーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間整粒分散し、整粒分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去したのち、150℃に温度制御した。次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後に水中に注ぎ、ろ過することで、スルフィン酸(SO_2^-)基又はスルホン酸(SO_3^-)基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

本実施例では更に前記表面処理カーボンブラック顔料に高分子物質としてポリエチレングリコール(MW=5000)を導入した。

水400部にp-アミノ安息香酸エチル5部、濃硝酸3部を添加して攪拌しながら5℃に冷却した。この懸濁液に上記表面処理カーボンブラック顔料を添加し、水50部、亜硝酸ナトリウム2部からなる水溶液をゆっくり添加して10時間攪拌し、水洗と濾過を繰り返すことで、更にフェニル基を介してカルボン酸エチル基を導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

次にポリエチレングリコール (MW=5000) 40部とジアザビスクロウン
 デセン (DBU) 0.5部をエタノール200部に溶かし、上記で合成した表面
 処理カーボンプラック顔料をゆっくり添加攪拌した。混合物のpHを10に調整
 して24時間還流した後、得られた混合物をエタノールによる洗浄、ろ過を繰り
 返して、最終的に硫黄含有分散性付与基を表面に直接導入し、更にフェニル基を
 介してポリエチレンオキシドプロピレンオキシドベンズアミドを導入した表面処
 理カーボンプラック顔料を得た。

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例7(1)で得られた表面処理カーボンプラック30部に湿潤剤としてサー
 フィノール465(エアープロダクツ社製)2部、中和剤としてジエタノール
 アミン2部、イオン交換水66部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使
 用;ビーズ充填率=60%;メディア径=1.7mm)を使用して顔料の平均粒
 子径(二次粒子径)が100nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導
 入した表面処理カーボンプラック顔料分散液(表面張力;30mN/m)を得た。
 分散時間は約1時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例7(2)で得られた表面処理カーボンプラック顔料分散液20部に対し
 て、ジエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル10部、グリセリン15部、
 イオン交換水55部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施
 例7のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理カーボンプラック顔料	6.0%
サーフィノール465	0.4%
ジエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル	10.0%
グリセリン	15.0%
ジエタノールアミン	0.4%
イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、サーフィノール465、
 ジエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理カーボンプラック顔料分散液

として添加している部分も含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例 7 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、50 ppm、32 ppm、20 ppm、45 ppm、33 ppm、15 ppm でありいずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオンの総量は約 200 ppm であり 600 ppm 以下であった。

(5) 印字試験

実施例 7 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の非常に良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性も良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、非常に安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

(6) インクの保存安定性試験

実施例 7 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈殿物の発生が殆ど無く、非常に良好な保存安定性であった。

実施例 8

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントレッド 177

粉碎処理により予め微粒化したジアントラキノリルレッド顔料 (C. I. ピグメントレッド 177) 25 部をキノリン 480 部と混合し、マグネティックスターラーで十分攪拌混合した。得られた顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら 120℃ に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体 20 部を加えて 8 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、ろ過することで、スルフィン酸 (SO_2^-) 基又は

スルホン酸 (SO_3^-) 基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料を得た。

本実施例では更に前記表面処理ジアントラキノリルレッド顔料に高分子物質としてポリエチレングリコール (MW=2000) を導入した。

- 5 水450部にp-アミノ安息香酸エチル5部、濃硝酸3部を添加して攪拌しながら5℃に冷却した。この懸濁液に上記表面処理ジアントラキノリルレッド顔料を添加し、水50部、亜硝酸ナトリウム2部からなる水溶液をゆっくり添加して10時間攪拌し、水洗と濾過を繰り返すことで、更にフェニル基を介してカルボン酸エチル基を導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料のスラリーを得た。

- 10 次にポリエチレングリコール (MW=2000) 35部とジアザビスクロウンデセン (DBU) 0.4部をエタノール200部に溶かし、上記で合成した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料をゆっくり添加攪拌した。混合物のpHを10に調整して24時間還流した後、得られた混合物をエタノールによる洗浄、ろ過を繰り返して、最終的に硫黄含有分散性付与基を表面に直接導入し、更にフェニル基を介してポリエチレンオキシドプロピレンオキシドベンズアミドを導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料を得た。

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

- 20 実施例8(1)で得られた表面処理ジアントラキノリルレッド顔料20部に湿潤剤としてサーフィノール420(エアープログクツ社製)3部と1,2-ヘキササンジオール5部、中和剤としてプロパノールアミン2部、サーフィノール420の溶解助剤として2-ピロリドン5部、イオン交換水65部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用;ビーズ充填率=60%;メディア径=1.7m
- 25 m)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が95nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料分散液(表面張力;31mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

- 30 実施例8(2)で得られた表面処理ジアントラキノリルレッド顔料分散液30部に対して、1,2-ヘキササンジオール1部、トリエチレングリコールモノ- n

ーブチルエーテル 3 部、グリセリン 10 部、トリエチレングリコール 5 部、イオン交換水 51 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 8 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

5	表面処理ジアントラキノリルレッド顔料	6.0%
	サーフィノール 420	0.9%
	1, 2-ヘキサンジオール	2.5%
	2-ピロリドン	1.0%
	トリエチレングリコールモノ- <i>n</i> -ブチルエーテル	3.0%
10	グリセリン	10.0%
	トリエチレングリコール	5.0%
	プロパノールアミン	0.6%
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理ジアントラキノリルレッド顔料、サーフィノール 420、1, 2-ヘキサンジオール、2-ピロリドン、プロパノールアミン、及びイオン交換水は表面処理ジアントラキノリルレッド顔料分散液として添加している部分も含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例 8 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、45 ppm、15 ppm、45 ppm、35 ppm、23 ppm であり、いずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオンの総量は約 190 ppm であり 600 ppm 以下であった。

(5) 印字試験

実施例 8 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験

を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

(6) インクの保存安定性試験

実施例 8 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して
5 実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈殿物の発生が殆ど無く、非常に良好な保存安定性であった。

実施例 9

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンブラック

10 (表面処理工程)

カーボンブラック (デグサ社製「FW-18」) 35 部を水 1000 部中に混合してボールミルにて粉碎した。この粉碎原液に次亜塩素酸ナトリウム 400 部を加え、90~110℃で10時間攪拌した。水洗と濾過を繰り返して、カルボン酸基を直接顔料表面導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

15 (2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 9 (1) で得られた表面処理カーボンブラック 15 部に湿潤剤としてサーフィノール 465 (エアプロダクツ社製) 1.5 部、中和剤として水酸化ナトリウム 0.5 部、イオン交換水 83 部を加えペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率=60%; メディア径=1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100nm になるまで分散してカルボキシル基を導入した表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 35mN/m) を得た。
20 分散時間は約 1 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

25 実施例 9 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 40 部に対して、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 10 部、チオジグリコール 5 部、トリエタノールアミン 0.8 部、イオン交換水 34.2 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 9 のインクを得た。

30 インク組成を以下に示す。

	表面処理カーボンプラック顔料	6. 0 %
	サーフィノール465	0. 6 %
	ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	10. 0 %
	グリセリン	10. 0 %
5	チオジグリコール	5. 0 %
	水酸化ナトリウム	0. 2 %
	トリエタノールアミン	0. 8 %
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、サーフィノール465、
10 モノエタノールアミン、及びイオン交換水の一部は表面処理カーボンプラック顔料分散液として添加している。)

(4) 各イオンの定量

実施例9(3)で調整したインクを必要量取り出し、遠心限外濾過装置(C-
15 15; ミリポア社)によって遠心分離処理した。フィルターとしては、タイプN
MWL10000を使用し、遠心条件は、2500G×60分とした。得られた
濾液10mgを酸素フラスコ法燃焼法で処理した後、0.2%硝酸水溶液に吸収
させた。続いて、イオンクロマトグラフ法(カラム ionPac AS12A
; 日本ダイオネクス社DX-500)で定量したところ、Si、Ca、Mg、
Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、50ppm、32ppm、20p
20 ppm、45ppm、33ppm、15ppmでありいずれも100ppm以下で
あった。又、多価金属イオンの総量は約200ppmであり1000ppm以下
であった。

(5) 印字試験

実施例9(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法
25 により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の良好
な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状
況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験
30 を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク

吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

(6) インクの保存安定性試験

実施例 9 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

5 いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈殿物の発生が殆ど無く、非常に良好な保存安定性であった。

实施例 10

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンブラック

(表面处理工程)

10 カーボンブラック（デグサ社製「FW-200」）20部を水200部中に混合してボールミルにて粉碎した。この粉碎原液にp-アミノベンゼンスルホン酸7部と硝酸3部を加えて75℃で数時間攪拌した。ここに20%亜硝酸ナトリウム水溶液を加え更に1時間攪拌した。水洗と濾過を繰り返して、フェニル基を介してカルボキシル基を導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

15 (2) 顔料分散液の作製

(分散处理工程)

実施例 10 (1) で得られた表面処理カーボンブラック顔料 20 部に湿潤剤としてフロラード 430 (住友スリーエム社製) 2 部とエチレングリコールモノエチルエーテル 5 部、中和剤としてジエタノールアミン 2 部、イオン交換水 71 部を加えペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 = 60%; メディア径 = 1.7 mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 110 nm になるまで分散して表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 25 mN/m) を得た。分散時間は約 1.5 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

25 実施例 10 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 30 部に対して、サーフィノール TG (エアープロダクツ社製) 0.5 部、2-ピロリドン 8 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 46.5 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 10 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

30	表面処理カーボンブラック顔料	6.0%
----	----------------	------

	フロラード430	0.6%
	サーフィノールTG	0.5%
	2-ピロリドン	8.0%
	エチレングリコールモノエチルエーテル	5.0%
5	グリセリン	15.0%
	ジエタノアミン	0.6%
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、フロラード430、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理カーボンプラック顔料分散液として添加して部分も含む。)

10

(4) 各イオンの定量

実施例10(3)で調整したインクを必要量取り出し、実施例1(4)記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、98ppm、65ppm、25ppm、38ppm、41ppm、22ppmであり、いずれも100ppm以下であった。多価金属イオン量は約290ppmであり、600ppm以下であった。

15

(5). 印字試験

実施例10(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法により印字試験を行った。

20

得られた印字画像には若干のにじみが発生し、印字濃度濃度についても若干薄く感じられたが、いずれも文字の視認性を大きく損なうことはなく実用上問題ないレベルであった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりは発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信した直後に数本のノズルからドット抜けが確認された。クリーニングを数回繰り返すことでこの抜けは回復した。目詰まり回復性については実使用上問題無いレベルであった。

25

(6) インクの保存安定性試験

実施例10(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例1(5)記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

30

異物の評価において各条件で若干の異物発生を確認したが、実使用上問題ないレベルであった。沈殿物の発生は殆ど無く、保存安定性に問題はなかった。

実施例 1 1

(1) 表面処理顔料の作製 : C. I. ピグメントグリーン 7

5 (表面処理工程)

粉砕処理により予め微粒化したフタロシアニンググリーン顔料 (C. I. ピグメントグリーン 7) 20 部を p-アミノベンゼンスルホン酸 5 部と混合して 70℃ に加熱した。この混合物に水 80 部と亜硝酸ナトリウム 2 部の水溶液を急速に加えて顔料スラリーとした。得られたスラリーに塩化水素水溶液を pH が 2 になるまで加えて 1 時間攪拌し、水洗と濾過を繰り返してフェニル基を介してスルホン酸基を導入した表面処理フタロシアニンググリーン顔料のスラリーを得た。

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 1 1 (1) で得られた表面処理フタロシアニンググリーン顔料 15 部に湿潤剤として FZ-2161 (日本ユニカー社製) 3 部とジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 2 部、中和剤としてモノエタノールアミン 2 部、イオン交換水 78 部を加えペイントシェーカー (ジルコニアビーズ使用 ; ビーズ充填率 = 60% ; メディア径 = 1.7 mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 110 nm になるまで分散してフェニル基を介してスルホン酸基を導入した表面処理フタロシアニンググリーン顔料分散液 (表面張力 ; 29 mN/m) を得た。分散時間は約 1 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 1 1 (2) で得られた表面処理フタロシアニンググリーン顔料分散液 20 部に対して、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 1.4 部、2-ピロリドン 5 部、グリセリン 10 部、エチレングリコール 5 部、イオン交換水 58.6 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 1 1 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理フタロシアニンググリーン顔料	3.0 %
30 FZ-2161	0.6 %

50

	ジプロピレングリコールモノー n -ブチルエーテル	2. 0 %
	2-ピロリドン	5. 0 %
	グリセリン	10. 0 %
	エチレングリコール	5. 0 %
5	モノエタノールアミン	0. 4 %
	イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理フタロシアニンググリーン顔料、FZ-2161、ジプロピレングリコールモノー n -ブチルエーテル、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理フタロシアニンググリーン顔料分散液として添加している部分を含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例11(3)で調整したインクを必要量取り出し、実施例1(4)記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、15ppm、56ppm、61ppm、68ppm、79ppm、96ppmであり、いずれも100ppm以下であった。多価金属イオンの総量は約380ppmであり600ppm以下であった。

(5) 印字試験

実施例11(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像には若干のにじみが発生し、印字濃度濃度についても若干薄く感じられたが、いずれも文字の視認性は確保されており実用レベルであった。また、べた印字部分の乾燥性は多少遅かったが、実使用上問題ないレベルであった。

また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信した直後に数本のノズルからドット抜けが確認された。クリーニングを数回繰り返すことでこの抜けは回復した。目詰まり回復性については実使用上問題無いレベルであった。

(6) インクの保存安定性試験

実施例11(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して

実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

異物の評価において高温放置で若干の異物発生を確認したが、実使用上問題ないレベルであった。沈殿物が多少発生しているものの、これも実使用上全く問題ないレベルであった。

5 実施例 1 2

(1) 表面処理顔料の作製 : C. I. ピグメントブラウン 3 2

(表面処理工程)

10 実施例 1 2 (1) では顔料としてベンズイミダゾロンブラウン顔料 (C. I. ピグメントブラウン 3 2) を用いる以外は実施例 1 1 (1) と全く同様にしてフェニル基を介してスルホン酸基を導入した表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料を得た。

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

15 実施例 1 2 (1) で得られた表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料 3 0 部に湿潤剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 1 0 部、中和剤としてトリエタノールアミン 3 部、イオン交換水 5 7 部を加えペイントシェーカー (ジルコニアピース使用 ; ピーズ充填率 = 6 0 % ; メディア径 = 1 . 7 m m) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 1 2 0 n m になるまで分散して表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料分散液 (表面張力 ; 3 9 m N / m) を得た。分散時間は約 2 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

25 実施例 1 2 (2) で得られた表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料分散液 2 0 部に対して、サーフィノール 4 6 5 (エアープロダクツ社製) 1 部、グリセリン 1 5 部、イオン交換水 6 4 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 1 2 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料	6 . 0 %
サーフィノール 4 6 5	1 . 0 %
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	2 . 0 %
30 グリセリン	1 5 . 0 %

トリエタノールアミン

0.6%

イオン交換水

残

5 (尚、インク組成中の表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理顔料ベンズイミダゾロンブラウン分散液として添加している部分を含む。)

(4) 各イオンの定量

10 実施例12(3)で調整したインクを必要量取り出し、実施例1(4)記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、61ppm、45ppm、65ppm、48ppm、19ppm、32ppmでありいずれも100ppm以下であった。多価金属イオンの総量は約270ppmであり600ppm以下であった。

(5) 印字試験

15 実施例12(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

20 また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりが発生せず、安定な印字状況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信した直後に数本のノズルからドット抜けが確認された。クリーニングを数回繰り返すことでこの抜けは回復した。目詰まり回復性については実使用上問題無いレベルであった。

(6) インクの保存安定性試験

25 実施例12(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例1(5)記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

全ての条件で若干の異物発生、若干の沈殿の発生が確認されたが、実使用上問題ないレベルであった。

実施例13

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントレッド149

30 (表面処理工程)

粉砕処理により予め微粒化したペリレンスカーレット顔料（C. I. ピグメントレッド 149）50部をp-アミノ安息香酸6部と混合する。混合物に濃硝酸1.5部、水200部を加えて5℃に冷却し、更に亜硝酸ナトリウム1.2部と水50部からなる水溶液をゆっくり添加攪拌した。次にこの混合物を70℃で8時間加熱攪拌して反応させた後、水洗と濾過を繰り返して顔料スラリーを得た。

上記顔料スラリーに、更に次にp-アミノ安息香酸エチル6部、濃硝酸1.5部、亜硝酸ナトリウム1.2部、水200部を加えて上記と同様に反応させ、水洗と濾過を繰り返すことで、フェニル基を介してカルボン酸及びカルボン酸エチル基を導入した表面処理ペリレンスカーレット顔料のスラリーを得た。

次に本実施例では更に前記表面処理ペリレンスカーレット顔料に高分子物質としてポリエチレングリコール（MW=2000）を導入した。

ポリエチレングリコール（MW=2000）40部とジアザビスクロウンデセン（DBU）0.3部をエタノール100部に溶かし、上記で合成した表面処理ペリレン顔料をゆっくり添加攪拌した。混合物のpHを10に調整して24時間還流した。得られた混合物をエタノールによる洗浄、ろ過を繰り返して、最終的にフェニル基を介してカルボン酸とポリエチレンオキシドプロピレンオキシドベンズアミドを導入した表面処理ペリレンスカーレット顔料を得た。

（2）顔料分散液の作製

（分散処理工程）

実施例13（1）で得られた表面処理ペリレンスカーレット顔料20部に湿潤剤としてサーフィノール61（エアープロダクツ社製）1部とサーフィノール465（エアープロダクツ社製）1部とプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル2部、中和剤としてトリエタノールアミン2部、及びイオン交換水74部を加えペイントシェーカー（ガラスビーズ使用；ビーズ充填率=60%；メディア径=1.7mm）を使用して顔料の平均粒子径（二次粒子径）が95nmになるまで分散して表面処理ペリレンスカーレット顔料分散液（表面張力；31mN/m）を得た。分散時間は約1時間であった。

（3）インクジェット記録用インクの調製

実施例13（2）で得られた表面処理ペリレンスカーレット顔料分散液20部に対して、サーフィノールTG（エアープロダクツ社製）0.4部、プロピレン

グリコールモノー n -ブチルエーテル 1.6 部、2-ピロリドン 5 部、グリセリン 5 部、ジエチレングリコール 10 部、イオン交換水 58 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 13 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

5	表面処理ペリレンスカーレッド顔料	4.0 %
	サーフィノール 61	0.2 %
	サーフィノール 465	0.2 %
	サーフィノール TG	0.4 %
	プロピレングリコールモノー n -ブチルエーテル	2.0 %
10	2-ピロリドン	5.0 %
	グリセリン	5.0 %
	ジエチレングリコール	10.0 %
	トリエタノールアミン	0.4 %
	イオン交換水	残

15 (尚、インク組成中の表面処理ペリレンスカーレッド顔料、サーフィノール 61、サーフィノール 465、プロピレングリコールモノー n -ブチルエーテル、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理ペリレンスカーレッド顔料分散液として添加している部分を含む。)

(4) 各イオンの定量

20 実施例 13 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、58 ppm、15 ppm、86 ppm、28 ppm、23 ppm、19 ppm であり、いずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオンの総量は約 230 ppm であり 600 ppm 以下であった。

25 (5) 印字試験

実施例 13 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれも不規則なにじみが殆ど無く、高い印字濃度の良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性は非常に良好であった。

30 また、印字試験を通して、ドット抜け、飛行曲がりは発生せず、安定な印字状

況であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信すると同時に印字を開始し、インク吐出のノズルでの目詰まり等の不具合は確認されなかった。

(6) インクの保存安定性試験

- 5 実施例13(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例1(5)記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも放置前後で、異物の発生、沈殿物の発生が殆ど無く、非常に良好な保存安定性であった。

実施例14

- 10 (1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントオレンジ36
(表面処理工程)

15 粉碎処理により予め微粒化したベンズイミダゾロンオレンジ顔料(C. I. ピグメントオレンジ36)20部をp-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイド62部とを水150部中に混合・分散させ、これに硝酸32部を滴下し、75℃で5分攪拌した。亜硝酸ナトリウムの水溶液を加え、更に2時間攪拌した。水洗と濾過を繰り返した後、水洗と濾過を繰り返してフェニル基を介してN-エチルピリジル基を導入した表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料のスラリーを得た。

(2) 顔料分散液の作製

- 20 (分散処理工程)

25 実施例14(1)で得られた表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料50部に湿潤剤としてハイテソールN07(第一工業製薬社製)1部、中和剤としてトリエタノールアミン5部、イオン交換水34部を加えペイントシェーカー(ジルコニアビース使用；ビーズ充填率=60%；メディア径=1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が110nmになるまで分散して表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料分散液(表面張力；39mN/m)を得た。分散時間は約3時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

- 30 実施例14(2)で得られた表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料分散液10部に対して、サーフィノール465(エアプロダクツ社製)1部、グリセ

リン15部、イオン交換水74部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例14のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

	表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料	6.0%
5	サーフィノール465	1.0%
	ハイテノールN07	0.1%
	グリセリン	15.0%
	トリエタノールアミン	0.5%
	イオン交換水	残

- 10 (尚、インク組成中の表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料、ハイテノールN07、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理顔料ベンズイミダゾロンオレンジ分散液として添加している部分を含む。)

(4) 各イオンの定量

- 15 実施例14(3)で調整したインクを必要量取り出し、実施例1(4)記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niのイオン量はそれぞれ順に、91ppm、95ppm、85ppm、98ppm、89ppm、86ppmでありいずれも100ppm以下であった。多価金属イオンの総量は約550ppmで600ppmに近い値ではあった。

(5) 印字試験

- 20 実施例14(3)で調整したインクを使用して実施例1(5)記載と同様の方法により印字試験を行った。

得られた印字画像はいずれもにじみが少なく、印字濃度も比較的高い、良好な印字画像であった。また、べた印字部分の乾燥性も良好であった。

- 25 ただ、印字試験を通して、ときおりドット抜け、飛行曲がりが発生したが、クリーニング動作により直ぐ復帰した。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な試験を行ったところ、印字信号をプリンタに送信した直後に数本のノズルからドット抜けが確認された。クリーニングを数回繰り返すことでこの抜けは回復した。目詰まり回復性については実使用可能レベルであった。

(6) インクの保存安定性試験

- 30 実施例14(3)で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して

実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

全ての条件で若干の異物発生、若干の沈殿の発生が確認されたが、実使用可能なレベルではあった。

実施例 1 5

5 (1) 表面処理顔料の作製

本実施例 1 5 では、前記実施例 1 (1) で調製した硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンブラック顔料を用いた。

(2) 分散液の作製 (分散処理工程)

10 実施例 1 (1) で得られた表面処理カーボンブラック 1 0 部に湿潤剤としてサーフィノール 8 2 W (エアプロダクツ社製) 2 5 部、中和剤としてモノエタノールアミン 2 部、イオン交換水 6 3 部を加えペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 = 6 0 % ; メディア径 = 1 . 7 mm) を使用してカーボンブラックの平均粒子径 (二次粒子径) が 1 0 0 nm になるまで分散して表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 2 9 mN/m) を得た。分散時間は約 1
15 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

20 実施例 1 5 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 6 0 部に対して、トリエチレングリコールモノ n - ブチルエーテル 2 部、グリセリン 1 5 部、イオン交換水 5 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例 1 5 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理カーボンブラック顔料	6 . 0 %
サーフィノール 8 2 W	1 5 . 0 %
トリエチレングリコールモノ n - ブチルエーテル	2 . 0 %
25 グリセリン	1 5 . 0 %
モノエタノールアミン	1 . 2 %
イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンブラック、サーフィノール 8 2 W、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理カーボンブラック顔料分散液として添加している部分を含む。)

30

(4) 各イオンの定量

実施例 15 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、75 ppm、60 ppm、105 ppm、48 ppm、
5 65 ppm、36 ppm で Mg イオン量が 100 ppm を超えていた。多価金属イオンの総量は約 390 ppm で 600 ppm 以下であった。

(5) 印字試験

実施例 15 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

- 10 実施例 1 (5) の結果と比較すると、印字試験中に飛行曲がり若干観測されたが、実用上問題ない程度であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験を行ったが、実施例 1 (5) の結果と比較すると、若干の飛行曲がり観測されたが、安定した吐出は得られた。

(6) インクの保存安定性試験

- 15 実施例 15 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも異物の発生、沈降の発生がわずかに観測されたが、実使用上問題のあるレベルではなかった。

実施例 16

- 20 (1) 表面処理顔料の作製

本実施例 16 では、前記実施例 2 (1) で調製した表面処理フタロシアニンブルー顔料を用いた。

(2) 分散液の作製 (分散処理工程)

- 25 実施例 2 (1) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料 5 部に湿潤剤としてサーフィノール 465 (エアープロダクツ社製) 0.05 部、中和剤としてモノエタノールアミン 2 部、イオン交換水 92.95 部を加えペイントシェーカー (ガラスビーズ; ビーズ充填率 = 60%; メディア径 = 1.7 mm) を使用して分散処理をおこなった。分散時間は顔料の平均粒子径 (二次粒子径) に関係なく約 1 時間で終了したところ、平均粒子径 (二次粒子径) が 205 nm のフタロシアニンブルー顔料分散液 (表面張力; 52 mN/m) を得た。
30

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 16 (2) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液 80 部に対して、サーフィノール 465 (エアプロダクツ社製) 0.96 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 4.04 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、

5 本発明による実施例 16 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理フタロシアニンブルー顔料	4.0%
サーフィノール 465	1.0%
グリセリン	15.0%
10 モノエタノールアミン	1.6%
イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、サーフィノール 465、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液として添加している部分を含む。)

15 (4) 各イオンの定量

実施例 16 (3) で調整したインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に、55 ppm、48 ppm、69 ppm、52 ppm、35 ppm、43 ppm でいずれも 100 ppm 以下であった。多価金属イオンの
20 総量は約 310 ppm であり 600 ppm 以下であった。

(5) 印字試験

実施例 16 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った

25 印字試験中に、ごくわずかな目詰まりが観測されたが、実用レベルでは問題ないレベルであった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験を行ったが、わずかな目詰まりが発生していたが、安定した吐出が得られた。

(6) インクの保存安定性試験

30 実施例 16 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも、沈殿物の発生がサンプルビンの底部で極少量確認されたが、実使用上問題のあるレベルではなかった。

実施例 17

(1) 表面処理顔料の作製

5 本実施例 17 では、前記実施例 10 (1) で調製した表面処理カーボンブラック顔料を用いた。

(2) 分散液の作製 (分散処理工程)

10 実施例 10 (1) で得られた表面処理カーボンブラック顔料 15 部、湿潤剤としてイソプロピルアルコール 10 部、中和剤としてモノエタノールアミン 2 部、イオン交換水 73 部を加えペイントシェーカー (ジルコニアビーズ使用; ビーズ充填率 = 60%; メディア径 = 1.7 mm) を使用して分散処理をおこなった。分散は顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100 nm になるまで実施して表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 63 mN/m) を得た。分散時間は約 10 時間であった。 (イソプロピルアルコールは樹脂分散剤を利用して顔料を

15 分散する顔料分散液において分散時によく用いられる添加剤である。)

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 17 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 40 部に対して、サーフィノール 465 (エアプロダクツ社製) 1 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 44 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施

20 例 17 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理カーボンブラック顔料	6.0%
サーフィノール 465	1.0%
イソプロピルアルコール	4.0%
25 グリセリン	15.0%
モノエタノールアミン	0.8%
イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンブラック顔料、イソプロピルアルコール、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理カーボンブラック顔料分散

30 液として添加している部分を含む。)

(4) 各イオンの定量

実施例 17 (3) で得られたインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に 90、101、88、107、103、110 ppmであり、Si と Mg 以外は 100 ppm を超えていた。多価金属イオンの総量は約 600 ppm であった。

(5) 印字試験

実施例 17 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

10 印字試験中にわずかに飛行曲がりが見測された。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験を行ったが、やはりわずかな飛行曲がりが見測されたが、実用的使用には問題なかった。

(6) インクの保存安定性試験

15 実施例 17 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも異物の発生、物性値の微小な変化が確認された。特に顔料の凝集物と思われる異物と沈殿物が極微量確認されたが、実使用上問題あるレベルでなかった。

比較例 1

20 (1) 表面処理顔料の作製

本比較例 1 では、前記実施例 10 (1) で調製した表面処理カーボンブラック顔料を用いた。

(2) 分散液の作製 (分散処理工程)

25 実施例 10 (1) で得られた表面処理カーボンブラック顔料 15 部、中和剤としてモノエタノールアミン 2 部、イオン交換水 83 部を加えペイントシェーカー (ジルコニアビーズ使用; ビーズ充填率 = 60%; メディア径 = 1.7 mm) を使用して分散処理をおこなった。従って本比較例では湿潤剤を使用しなかった。分散は顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100 nm になるまで実施して表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 70 mN/m) を得た。分散時間は
30 約 12 時間であった。

(3) インクジェット記録用インクの調製

比較例 1 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 40 部に対して、サーフィノール 465 (エアプロダクツ社製) 1 部、トリエチレングリコールモノn-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 65 部を

5 攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による比較例 1 のインクを得た。

インク組成を以下に示す。

表面処理カーボンブラック顔料	6.0%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0%
10 グリセリン	15.0%
モノエタノールアミン	0.8%
イオン交換水	残

(尚、インク組成中の表面処理カーボンブラック顔料、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は表面処理カーボンブラック顔料分散液として添加している部分を含む。)

15

(4) 各イオンの定量

比較例 1 (3) で得られたインクを必要量取り出し、実施例 1 (4) 記載と同様の方法により定量したところ、Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Ni のイオン量はそれぞれ順に 109、115、112、128、139、150 ppm で

20 あり、いずれも 100 ppm を超えていた。多価金属イオンの総量も約 750 ppm であり 600 ppm 以上であった。

(5) 印字試験

比較例 1 (3) で調整したインクを使用して実施例 1 (5) 記載と同様の方法により印字試験を行った。

25 しかしながら、印字試験を通して飛行曲がりが発生するため印字画像の評価が不可能であった。更に、プリンタの電源をオフにして放置し、1 週間後に同様な試験を行ったが、やはり飛行曲がりが多発して安定した吐出は得られず評価を実施できなかった。

(6) インクの保存安定性試験

30 比較例 1 (3) で調製したインクをガラス製のサンプルビンに入れ使用して実

施例 1 (5) 記載と同様の方法によりインクの保存安定性試験を行った。

いずれの条件でも異物の発生、物性値の変化が確認された。特に顔料の凝集物と思われる異物と沈殿物が確認され、実使用上問題あるレベルであった。

5 産業上の利用可能性

以上の通り、本発明による顔料分散液の製造方法、及びこれにより得られた顔料分散液を使用することで、昨今の高画質化、高速化の為に、ノズルが微細化され、高い周波数で駆動するインクジェットヘッドを有するインクジェットプリンタに好適に用いることができるインクジェットプリンタ用顔料インクを得ることができる。しかも本発明によるインクは保存安定性にすぐれ、さらに良好な印字画像を得ることができ、印字画像の乾燥性にも優れる。

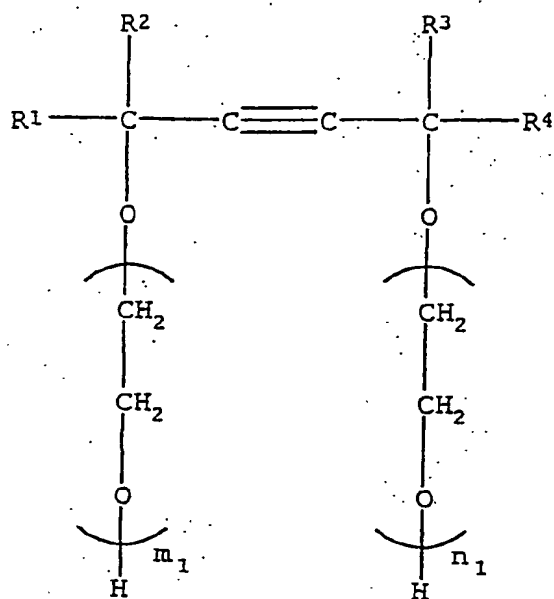
15

20

25

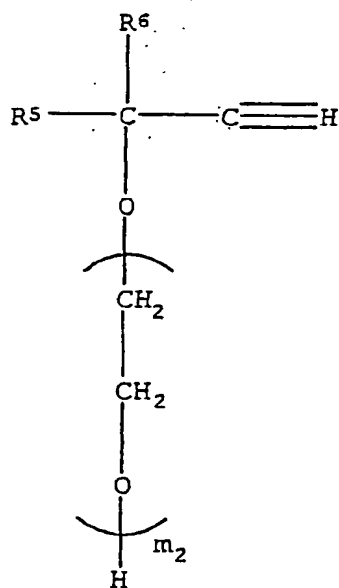
請求の範囲

1. 少なくとも1つの親水性の分散性付与基を直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入する自己分散型顔料の表面処理工程と、前記表面処理工程で得られた自己分散型顔料を水系媒体中に分散する分散工程とからなる顔料分散液の製造方法であって、前記分散工程が少なくとも前記自己分散型顔料と湿潤剤と水との混合液状態で分散処理する工程であることを特徴とする顔料分散液の製造方法。
2. 前記分散工程における混合液の表面張力が40 mN/m以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の顔料分散液の製造方法。
3. 前記分散工程における混合液の顔料濃度が重量換算で50重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1又は第2項記載の顔料分散液の製造方法。
4. 前記分散工程における湿潤剤がアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の物質であることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。
5. 記分散工程において湿潤剤として添加するアセチレングリコール類及び／又はアセチレンアルコール類の総量が、重量換算で顔料の50分の1以上で且つ2倍以下の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。
6. 前記アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類が下記式（I）又は下記式（II）で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第4又は第5項記載の顔料分散液の製造方法。



(I)

(式中、R¹、R²、R³、及びR⁴はそれぞれ独立してアルキル基を示し、m₁ + n₁は0から30である。)



(II)

(式中、R⁵、R⁶はそれぞれ独立してアルキル基を示し、m₂は0から30である。)

7. 前記表面処理工程において直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入される親水性の分散性付与基が、下記式で表わされる官能基又はその塩からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上であることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

- 5 $-\text{OM}$, $-\text{COOM}$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{RSO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{HM}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{NR}_3$ (但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいナフチル基を表わす。)

10

8. 前記表面処理工程において直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入される親水性の分散性付与基が硫黄含有分散性付与基であること特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

- 15 9. 前記前記製造方法により製造された顔料分散液の液性成分中に含有される多価金属イオンの総量が600ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1～8項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

- 20 10. 前記製造方法により製造された顔料分散液の液性成分中に含有されるSi、Ca、Mg、Fe、Cr、Niの各イオン量がいずれも100ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

- 25 11. 前記表面処理工程において親水性の分散性付与基を直接及び／又は多価の基を介して導入される顔料がカーボンブラック顔料及び／又は有機顔料であることを特徴とする請求の範囲第1～10項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

- 30 12. 前記表面処理工程において親水性の分散性付与基を直接及び／又は多価の基を介して導入される顔料がC. I. ピグメントイエロー、C. I. ピグメン

トレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. ピグメントブルー、C. I. ピグメントオレンジ、C. I. ピグメントグリーン、C. I. ピグメントブラウンからなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の顔料であることを特徴とする請求の範囲第1～11項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

5

13. 前記表面処理工程において親水性の分散性付与基を直接及び／又は多価の基を介して導入される顔料がフタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、縮合アゾ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ペリレン顔料からなる群から選ばれた一つ又は二つ以上の顔料であることを特徴とする請求の範囲第1～12項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

10

14. 前記表面処理工程において高分子物質を直接及び／又は多価の基を介して顔料表面に導入することを特徴とする請求の範囲第1～13項のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

15

15. 請求の範囲第1～14項のいずれか一項に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする顔料分散液。

20

16. 請求の範囲第15項記載の顔料分散液を少なくとも含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

17. 請求の範囲第16項記載のインクにエネルギーを与えて記録ヘッドから吐出させ、記録媒体に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

25

18. 前記エネルギーが力学的エネルギーであることを特徴とする請求の範囲第17項記載のインクジェット記録方法。

19. 前記エネルギーが熱エネルギーであることを特徴とする請求の範囲第17項記載のインクジェット記録方法。

30

20. 請求の範囲第17～19項のいずれか一項に記載の方法により記録された記録物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D17/00, C09D11/00, C09B67/20, B41J2/01,
B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D17/00, C09D11/00-11/20, C09B67/20,
B41J2/01-2/21, B41M5/00, C09C1/00-3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-265704, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98),	1, 2, 3, 7-11, 14-20
Y	example (Family: none)	4-6, 12, 13
Y	EP, 859037, A1 (Seiko Epson Corporation), 19 August, 1998 (19.08.98), Claims; example & JP, 10-287837, A	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 17 April, 2001 (17.04.01)

Date of mailing of the international search report
 01 May, 2001 (01.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D17/00, C09D11/00, C09B67/20, B41J2/01,
B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D17/00, C09D11/00-11/20, C09B67/20,
B41J2/01-2/21, B41M5/00, C09C1/00-3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-265704, A (東洋インキ製造株式会社), 6. 10月. 1998 (06. 10. 98), 実施例 (ファミリーな し)	1, 2, 3, 7-11, 14-20
Y		4-6, 12, 13
Y	EP, 859037, A1 (セイコーエプソン株式会社), 19. 8月. 1998 (19. 08. 98), 特許請求の範囲, 実施例 & JP, 10-287837, A	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4V 9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)